

⌈ This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited. ⌋

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. CLUSIUS · C. WAGNER

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

BAND 51

MIT 110 ABBILDUNGEN IM TEXT

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., ANN ARBOR, MICHIGAN, U.S.A.



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG · 1942

PRINTED IN GERMANY

⌈ Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN ⌋



This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

Inhalt von Band 51.

Heft 1.

Ausgegeben im Dezember 1941.

	Seite
<i>A. Smits</i> , Die Erscheinung der Hysterese. (Mit 4 Abbildungen im Text) . . .	1
<i>Grünther Briegleb</i> , Modellbetrachtungen zur „Wasserstoffbindung“. (Am Beispiel der Kettenassoziation der Fluorwasserstoffsäure.) (Mit 10 Abbildungen im Text)	9
<i>Friedrich v. Rautenfeld und Erwin Steurer</i> , Zwischenmolekulare Kräfte und Diamagnetismus organischer Moleküle. (Mit 3 Abbildungen im Text) . . .	39
<i>L. Kahovec und K. Knollmüller</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 132: Stickstoffkörper XXI: Beiträge zur Frage nach der Struktur des Acetamids und seiner Verbindungen. (Mit 1 Abbildung im Text)	49
<i>A. Eucken und K. Schäfer</i> , Zur Frage der Struktur der Kohlenoxysulfidmolekel. Eine Bemerkung zu der Untersuchung von J. WAGNER	60

Heft 2.

Ausgegeben im Januar 1942.

<i>K. Weber und W. Ochsenfeld</i> , Über die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf die Lumineszenz des Luzigenins. II. (Mit 9 Abbildungen im Text) . . .	63
<i>G. V. Schulz und F. Blaschke</i> , Die Polymerisation von Methacrylsäure-methylester unter Einwirkung von Benzoylperoxyd. (Über die Kinetik der Kettenpolymerisation. XIV.) (Mit 7 Abbildungen im Text)	75
<i>Hildegard Wittek</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 133: Stickstoffkörper XXII: Chlor- und Brompikrin, Trichloracetamid. (Mit 1 Abbildung im Text)	103
<i>Peter W. Schenk</i> , Über das Schwefelmonoxyd. 9. Mitteilung: Zur Kenntnis des Absorptionsspektrums des Schwefelmonoxyds. (Mit 3 Abbildungen im Text) . . .	113
<i>H. Zeise</i> , Das Gasgleichgewicht $2SO \rightleftharpoons \frac{1}{2}S_2^* + SO_2$	120
<i>A. Eucken und K. Schäfer</i> , Nachtrag zu unserer Arbeit „Zur Frage der Struktur der COS-Molekel“	126

Heft 3.

Ausgegeben im März 1942.

<i>G. V. Schulz</i> , Über die Molekulargewichtsverteilungen, die beim Abbau von Stoffen mit Kettenmolekülen auftreten. (Zur Kinetik des Abbaues von Kettenmolekülen. II.) (Mit 4 Abbildungen im Text)	127
<i>Walter Hückel und Ursula Wenzke</i> , Die dielektrische Polarisation des Benzylalkohols. (Mit 5 Abbildungen im Text)	144
<i>Gerhard Damköhler und Walter Eggersgluß</i> , Reaktionsprodukte eines im Motor kurzzeitig komprimierten aber nicht gezündeten Benzin—Luft-Gemisches. (Mit 4 Abbildungen im Text)	157

Inhalt von Band 51.

Heft 4.

Ausgegeben im April 1942.

Seite

<i>Hildegard Wittek</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 135: Stickstoffkörper XXIII: Mononitroparaffine. (Mit 1 Abbildung im Text)	187
<i>H. Gerding</i> und <i>E. Smit</i> , Die Struktur der Additionsverbindung aus Aluminiumchlorid und Schwefeldioxyd. (Mit 5 Abbildungen im Text)	200
<i>H. Gerding</i> und <i>E. Smit</i> , Das RAMAN-Spektrum des flüssigen Aluminiumbromids	217
<i>M. Straumanis</i> und <i>J. Sauka</i> , Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten rhombischer Kristalle am Beispiel des Bleichlorids. (Mit 1 Abbildung im Text)	219
<i>F. Seel</i> , Quantentheoretische Rechnungen zum Problem des chinoiden Zustandes. (Mit 3 Abbildungen und 4 Tabellen im Text)	229
Aufruf zur Sammlung des Robert-Mayer-Nachlasses	244

Heft 5.

Ausgegeben im Juni 1942.

<i>Georg-Maria Schwab</i> , Kristallitorientierung in Anlaufsichten. (Mit 19 Abbildungen im Text)	245
<i>H. Nowotny</i> und <i>H. Zahn</i> , Über die Feinstruktur von Wollkeratin. (Mit 11 Abbildungen im Text)	265
<i>H. Schmitz</i> , <i>H.-J. Schumacher</i> und <i>A. Jäger</i> , Die photochemische Bildung von Dichlor- und Dibromäthan aus Äthylen und Chlor bzw. Äthylen und Brom. (Mit 1 Abbildung im Text)	281
<i>W. Klemm</i> und <i>K. Kilian</i> , Notiz über die Gasdichte von Quecksilber. Nachtrag zu unserer Mitteilung über das Molekulargewicht von gasförmigem Schwefel	306
Berichtigung	308

Heft 6.

Ausgegeben im Juli 1942.

<i>Hermann Hartmann</i> , Dipolschwarmbildung in Lösungen	309
<i>H. Mahl</i> und <i>I. N. Stranski</i> , Über Ätzfiguren an Al-Kristalloberflächen. I. (Mit 22 Abbildungen im Text)	319
<i>K. Clusius</i> und <i>H. Haimertl</i> , Über den Austausch der Chloratome von $H^{35}Cl$ mit $AsCl_3$, PCl_3 , $POCl_3$, $COCl_2$, $SiCl_4$, S_2Cl_2 und KCl	347
<i>K. Clusius</i> und <i>G. Faber</i> , Mol- und Umwandlungswärmen, Schmelz- und Verdampfungswärmen, Trägheitsmoment und Entropie des Germaniumwasserstoffs GeH_4 . (Mit 5 Abbildungen im Text)	352
Autorenregister von Band 51	371

Die Erscheinung der Hysterese.

Von

A. Smits.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 41.)

Durch nochmalige Betrachtung der Hystereseerscheinung wird unter Anwendung der Komplexitätstheorie eine einfache Erklärung für den merkwürdigen Verlauf der V, T -Linien im Hysteresegebiet gegeben. Es stellt sich hierbei heraus, daß die scheinbare Inaktivität einer der Phasen des Konglomerats im Hysteresegebiet eine notwendige Folge der Lage der Phasen ist.

1.

Aus den Resultaten unserer Untersuchungen der Hystereseerscheinung lassen sich neue Schlüsse ziehen, die einige nähere Betrachtungen notwendig machen.

Wählen wir erstens den Fall NH_4Br ; hier wurde gefunden, daß die tetragonale Form sich bei steigender Temperatur bei $-58.35^\circ C$ in die reguläre Form umwandelt, während bei sinkender Temperatur die umgekehrte Umwandlung erst bei $-58.50^\circ C$ auftritt. Es wurde hier also ein Hysteresegebiet von $0.15^\circ C$ festgestellt. Aus dieser Tatsache folgt, daß die nicht realisierbare verborgene unäre Umwandlung, d. h. die Umwandlung unter Einstellung des inneren Gleichgewichtes, bei einer zwischenliegenden Temperatur z. B. bei etwa $-58.4^\circ C$ liegen wird.

Was findet nun bei Wärmezufuhr bzw. bei Wärmeentziehung in Wirklichkeit statt?

2. Die T, x -Darstellung.

Zur Beantwortung dieser Frage wollen wir anfangen mit der Betrachtung der schematischen T, x -Abb. 1 (S. 2), und zwar in der Umgebung der heterogenen Umwandlung. In dieser Abbildung sind die Linien mn und op die Entmischungslinien im Pseudosystem; die dick ausgezogenen Linien dagegen beziehen sich auf die inneren Gleichgewichte im unären System. Fangen wir jetzt mit der β -Modifikation an, die hier unterhalb der Umwandlung die stabile feste Phase ist, so wird diese Phase, bei Erhitzung der inneren Gleichgewichtslinie ABF folgen. Obwohl jetzt von F an bei konstanter Temperatur eine

Umwandlung der Phase F in die Phase H hätte stattfinden müssen, bleibt diese Umwandlung aus, und es wird ein Teil der metastabilen Verlängerung der inneren Gleichgewichtslinie bis z. B. Punkt b realisiert.

Hier ist die Metastabilität so groß geworden, daß eine Spaltung der homogenen Phase b in die Phasen P und Q eintritt, die während der Spaltung koexistieren können. Die Phase Q wird darauf anfangen sich in der Richtung des inneren Gleichgewichtes c zu bewegen. Auch in der Phase P treten innere Umsetzungen in dieser Richtung ein, aber dabei kommt die Phase in das Entmischungsgebiet mit dem

Erfolg, daß sie sich wieder in die Phasen P und Q spaltet, wonach sich die Phase Q ungestört dem inneren Gleichgewichtszustand c nähern kann.

Es ist hier einfachheitshalber angenommen, daß sich alles bei derselben Temperatur abspielt, aber das ist nicht der Fall.

Die Umwandlung kommt nach einiger Zeit zum Stillstand, und zur Beschleunigung des Prozesses muß die Temperatur jedesmal erhöht werden. Hat sich schließlich alles in den stabilen inneren Gleich-

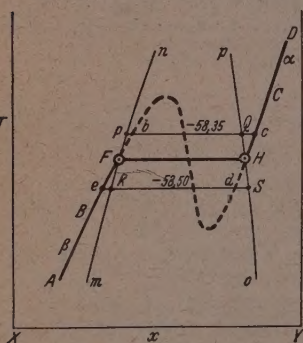


Abb. 1.

wichtszustand umgesetzt, so liegt die erhaltene homogene α -Phase in einem Punkt auf der Linie HD .

Kühlen wir dann unterhalb des unären Umwandlungsgleichgewichtes ab, so tritt, wenn in d die Umwandlung des metastabilen inneren Gleichgewichtszustandes beginnt, bei weiterer Abkühlung in der α -Phase ein Prozeß auf, welcher dem bei Erhitzen der β -Phase oberhalb des Punktes b stattfindenden vollkommen analog verläuft.

An der Hand einer P, x -Abbildung sind also hier die Prozesse, die sich an den Grenzen des Hysteresgebietes abspielen, nachdem die inneren Gleichgewichtslinien sich über ein bestimmtes Temperaturtrajekt metastabil im Hysteresgebiet haben verfolgen lassen, kurz angegeben.

3. Die V, T -Darstellung.

Die hier besprochene T, x -Abbildung, die einen $(T, x)_p$ -Durchschnitt der V, T, x -Raumdarstellung angibt, ist sehr instruktiv zur Orientierung, aber es ist der $(V, T)_p$ -Durchschnitt, der, wie bei allen unseren Untersuchungen über die Ammoniumhalogenide gezeigt wurde, für das nähere experimentelle Studium nach der Art der Umwandlungen hier in erster Linie aufschlußreich ist. Es ist jetzt meine Ab-

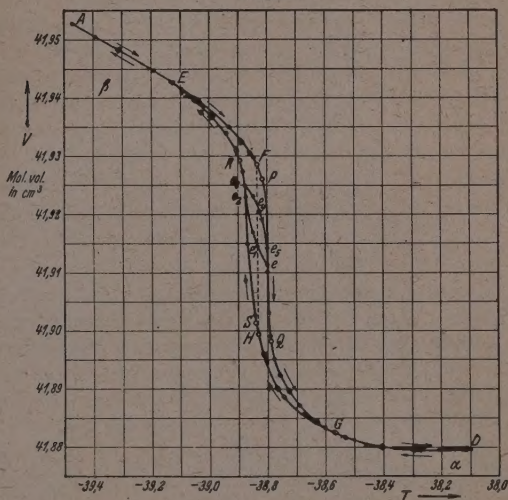


Abb. 2.

sicht, an der Hand der bei NH_4Br und ND_4Br erhaltenen V, T -Linien das gefundene Verhalten näher zu beleuchten.

Fangen wir mit NH_4Br an, so geben die zwei Kurven $AEPQGD$ und $DGSREA$ in Abb. 2 die V, T -Werte an, die bei den Messungen bei aufsteigender bzw. bei absteigender Temperatur erhalten sind. Der sehr steile Verlauf der Kurventeile PQ und SR zeigt mit großer Deutlichkeit, daß längs diesen Teilen eine Phasenumwandlung stattfindet. Wenn keine Hysterese aufträte, so würden diese zwei steilen Kurventeile in die vertikale Linie FH zusammengefallen sein.

Die Hauptfrage war nun: „Was geschieht im Hysteresegebiet?“ Zur Beantwortung dieser Frage wurden die V, T -Bestimmungen mit größter Genauigkeit, auch im Hysteresegebiet, ausgeführt. Wenn dort nur ein rein physikalisches Verhalten aufträte, z. B. bei Temperaturerhöhung eine rein thermische Ausdehnung stattfände, so würde die V, T -Kurve in diesem Gebiet eine mit der Temperatur schwach ansteigende Linie sein. Um dieses zu untersuchen, wurde von der α -Modifikation ausgegangen, dann langsam abgekühlt und in e_3 angelangt, die Temperatur längere Zeit konstant gehalten, bis das Volumen sich nicht mehr änderte. Der Punkt e_3 liegt auf dem steilen Teil der Abkühlungskurve, was besagt, daß in diesem Punkt ein Konglomerat von zwei Phasen existiert. Als man nun von e_3 ausgehend die Temperatur ein wenig erhöhte, war das Resultat nicht eine Volumenzunahme, sondern eine relativ starke Volumenabnahme, woraus folgt, daß es sich hier nicht um ein rein physikalisches Verhalten handelt.

So wurde bei weiterer Temperaturerhöhung eine V, T -Linie $e_3e_4e_5$ gefunden, die ungefähr in e_5 in der oberen Begrenzungslinie endete, der dann von e_5 nach e gefolgt wurde.

Diese Linie ist konkav gegen die Temperaturachse. Nach Erreichung dieses Punktes e wurde die Temperatur wieder erniedrigt, wobei sich herausstellte, daß jetzt ein ganz anderer Verlauf gefunden wurde, d. h. das Volumen stieg bei sinkender Temperatur und die erhaltene V, T -Linie erreichte bei e_2 die untere Begrenzungskurve, aber die V, T -Linie verlief jetzt konvex gegen die T -Achse.

Bei näherer Betrachtung läßt sich aber noch mehr aus diesen Hystereselinien herauslesen. Man erkennt nämlich recht deutlich, daß die Linie $e_3e_4e_5$ dieselbe Gestalt zeigt wie der Teil EPe_5 der oberen Begrenzungskurve, während andererseits die Linie ee_1e_2 dieselbe Gestalt hat wie der Teil GSe_2 der unteren Begrenzungskurve.

Wenn wir jetzt auch die V, T -Abbildungen, die bei dem Salz ND_4Br erhalten werden und hier nochmals als Abb. 3 und Abb. 4¹⁾ wiedergegeben sind, näher betrachten, so sehen wir, daß hier bei den zwei Umwandlungen in der Umgebung von -58° und $-110^\circ C$ dasselbe Verhalten gefunden wurde. Obwohl die Abb. 2, 3 und 4 im Wesen vollkommen miteinander übereinstimmen, so zeigen doch die Hysteresese-

¹⁾ Abb. 3 ist die frühere Abb. 6 der Abhandlung Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 225. Abb. 4 ist die frühere Abb. 7 der Abhandlung Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 227.

linien *abc* und *cda* in Abb. 4, von denen die erste bei Temperaturerhöhung und die zweite bei Temperaturniedrigung beobachtet wurde, das Charakteristische der Hystereselinien in deutlichster Weise.

$ND_4Br.$

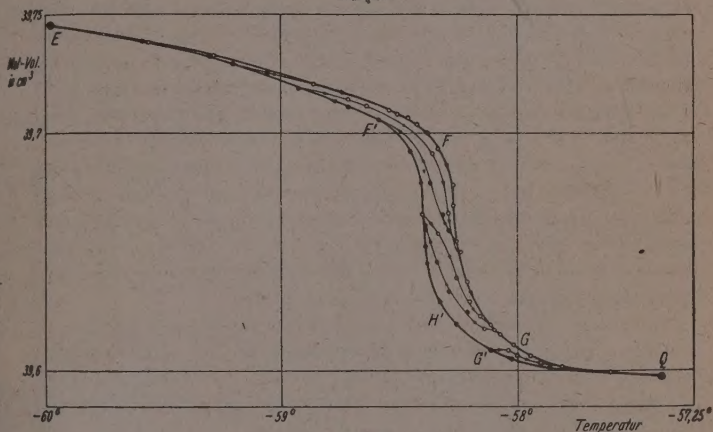


Abb. 3.

$ND_4Br.$

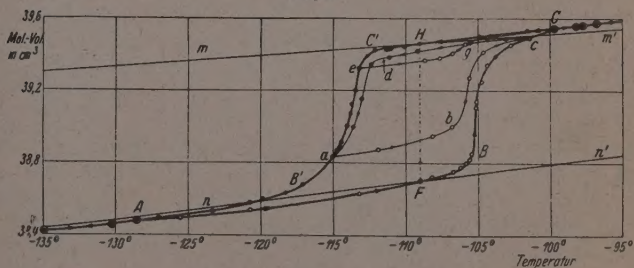


Abb. 4.

4. Folgerungen aus den erhaltenen Resultaten.

Allgemein kann man sagen, daß, ausgehend von einem Punkt auf der bei fallenden Temperaturen gemessenen Begrenzungslinie, bei Temperaturerhöhung eine Hystereselinie auftritt von der-

selben Gestalt wie die bei ansteigenden Temperaturen gemessene Begrenzungslinie.

Umgekehrt wird, ausgehend von einem Punkt auf der bei steigenden Temperaturen gefundenen Begrenzungslinie, bei Temperaturerniedrigung, eine Hystereselinie gefunden von derselben Gestalt als die bei fallenden Temperaturen auftretende Begrenzungslinie. Diese mit Sicherheit festgestellte Tatsache ist von besonderer Bedeutung. Die steileren Teile der Begrenzungslinien beziehen sich, wie gesagt, auf eine Phasenumwandlung, und es steht daher fest, daß, wenn man von einem Punkt auf diesen Teilen ausgeht, man mit einem Konglomerat von zwei Phasen anfängt. Ungeachtet dessen bekommt man bei Temperaturerhöhung eine Hystereselinie von derselben Gestalt wie die der bei Temperaturerhöhung gefundene Begrenzungskurve, wobei von einer einzigen Phase ausgegangen wurde. Dieses Ergebnis setzt uns in die Lage, noch einen anderen wichtigen Schluß zu ziehen.

Ist das Konglomerat im Hystereseggebiet z. B. durch Abkühlung der α -Form entstanden, so ist die neu gebildete Phase in diesem Konglomerat die β -Form¹⁾, und hieraus folgt, daß, weil die bei Temperaturerhöhung gemessene Hystereselinie dieselbe Gestalt hat wie die von der niedrigen Temperaturform β ausgehende Begrenzungslinie, nur die neu gebildete Phase im Konglomerat ihr Verhalten beherrscht, in dem die alte Phase scheinbar nicht teilnimmt. Zu demselben Schluß kommt man bei näherer Betrachtung der bei Temperaturerniedrigung gefundenen Hystereselinie. Hier wurde ausgegangen von einem Konglomerat, in dem die höhere Temperaturform α die neu gebildete Phase ist, und die Hystereselinie hat dieselbe Gestalt wie die Begrenzungslinie, die, von der höheren Temperaturform ausgehend, gefunden wurde. Die neu gebildete α -Form beherrscht jetzt das Verhalten, in dem die β -Form nicht teilzunehmen scheint. Ganz allgemein kann man also sagen, daß die neu gebildete Phase im Hystereseggebiet das Verhalten beherrscht, in dem die alte Phase sich nicht zu beteiligen scheint.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß, je reicher das Konglomerat an der neugebildeten Phase ist, desto mehr sich die Hystereselinien den Begrenzungslinien nähern werden.

¹⁾ Ich spreche hier absichtlich von Form und nicht von Modifikation, weil die beiden Phasen, wie Abb. 1 zeigt, nicht in innerem Gleichgewicht sind.

Weiter sei noch bemerkt, daß sich in den Begrenzungslinien deutlich drei Teile unterscheiden lassen; ein Teil der homogenen Vorbereitung, ein Teil der heterogenen Umwandlung, und ein Teil der homogenen Nachwirkung. Die Vorbereitung und die Nachwirkung finden ihren Grund in den homogenen inneren Umsetzungen.

Die Hystereselinien zeigen, wenn das Hysteresegebiet schmal ist, deutlich zwei dieser Teile, während in dem breiten Hysteresegebiet der niedrigsten Umwandlung von ND_4Br die drei Teile völlig zur Entwicklung gekommen sind. Hieraus folgt, daß die neue Phase im Konglomerat sich nach einer Vorbereitung heterogen umwandelt.

5. Erklärung der eigentümlichen Gestalt der V , T -Linien im Hysteresegebiet.

Das hier beschriebene Verhalten läßt sich jetzt, so schwer das anfangs auch schien, bei nochmaliger Betrachtung der Abb. 1, auf einfache Weise erklären.

Wir haben gesehen, daß, wenn wir von der α -Modifikation ausgehen, bei Abkühlung in d eine Spaltung der homogenen Phase in den Phasen S und R eintritt, wonach die Phase R durch innere Umsetzung in e die Linie des stabilen inneren Gleichgewichtes erreicht. Wir können also sagen, daß, solange die Umwandlung dauert, im Konglomerat nebeneinander vorkommen die Phase S des Pseudosystems und die innere Gleichgewichtsphase e des unären Systems. Wenn man nun, nachdem die Umwandlung nur zum Teil stattgefunden hat, die Temperatur erhöht, so wird die innere Gleichgewichtsphase natürlich dieselbe Umwandlung erfahren, wie wenn sie allein anwesend wäre.

Was geschieht nun mit der im Konglomerat anwesenden Phase S , die wir die „alte Phase“ genannt haben? Es leuchtet ein, daß diese alte Phase bei Temperaturerhöhung nicht eine Umwandlung erfahren kann. Sie kann nur oberhalb der Temperatur des Punktes H bestrebt sein, durch innere Umsetzung das stabile innere Gleichgewicht auf der Linie Hc zu erreichen, was auf die Gestalt der V , T -Hysteresekurve nur einen relativ sehr kleinen Einfluß ausüben kann.

Es leuchtet ein, daß, wenn man von der β -Phase ausgeht und durch Temperaturerhöhung eine teilweise Spaltung von b in P und Q herbeigeführt hat, wobei Q sich, sofort nach der Spaltung, in die innere Gleichgewichtsphase c umsetzt, bei Abkühlung eine Erscheinung auftritt, die der soeben besprochenen vollkommen analog ist.

Die innere Gleichgewichtsphase im Konglomerat wird sich wieder verhalten als ob sie allein anwesend wäre, während die alte Phase, die jetzt die Phase P ist, bei Abkühlung nicht eine Umwandlung erfahren kann. Sie kann nur, unterhalb der Temperatur des Punktes F , durch innere Umsetzung das naheliegende stabile innere Gleichgewicht erreichen, was die Gestalt der V, T -Hystereselinie nur äußerst wenig beeinflussen wird.

So ist also der eigentümliche Verlauf der Hystereselinien, der bis heute ein ungelöstes Problem darstellte, auf äußerst einfache Weise völlig erklärt. Weiter ist es jetzt deutlich, daß die Hystereselinien eigentlich Begrenzungslinien sind, die, weil das Konglomerat nur zum Teil aus der neuen Phase besteht, eine Verschiebung erfahren haben. Es ist wohl sehr auffallend, daß diese Schlüsse aus den Resultaten dilatometrischer Untersuchungen abgeleitet werden konnten. Es sind die Verfeinerung der Meßmethode und die Anwendung der Komplexitätsbetrachtungen, die dieses ermöglichten.

6. Die Überschreitung der Temperatur des heterogenen Gleichgewichts.

Was schließlich die heterogene Umwandlung anbelangt, so ist es einleuchtend, daß immer eine gewisse Überschreitung der Gleichgewichtstemperatur nach oben oder nach unten stattfinden muß, damit überhaupt eine Umwandlung der einen Modifikation in die andere auftreten kann. Es handelt sich hier denn auch um eine ganz allgemeine Erscheinung. Warum aber die notwendige Überschreitung in den verschiedenen Fällen so stark wechselt, kann noch nicht angegeben werden. Man kann sich darüber natürlich stark spekulative Vorstellungen machen, aber das hat alles nur einen sehr zweifelhaften Wert. Daß man es hier mit einer Erscheinung zu tun hat, die mit der „Vorbereitung“ zum Auftreten neuer Phasen¹⁾ zusammenhängt, ist wohl sicher, und dabei wird die Höhe der Potentialberge zwischen den Molekülen und den orientierten „Scheinassoziationen“ oder Kernen eine Rolle spielen, aber richtunggebende Experimentaluntersuchungen fehlen hier noch vollständig.

¹⁾ Z. physik. Chem. 84 (1913) 385; (B) 39 (1938) 50.

Modellbetrachtungen zur „Wasserstoffbindung“.

(Am Beispiel der Kettenassoziation der Fluorwasserstoffsäure.)

Von

Günther Briegleb.

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 25. 8. 41.)

1. Aus den von FREDENHAGEN gemessenen Dampfdichten des Fluorwasserstoffes läßt sich ableiten, daß die Assoziation der HF -Moleküle im gesamten gemessenen Temperatur und Druckbereich nach einem einfachen bimolekularen Anlagerungsschema $HF + (HF)_n \rightleftharpoons (HF)_{n+1}$ verläuft, wonach also Übermoleküle aller Zähligkeiten miteinander im Gleichgewicht stehen, und zwar sind nach Maßgabe von Elektronenbeugungsmessungen die $(HF)_n$ -Assoziate Kettenmoleküle. Somit ist die Fluorwasserstoffsäure das erste bisher bekannte Beispiel einer Kettenassoziation im Gaszustand. Die Gleichgewichtskonstanten und Wärmetönungen der einzelnen Assoziationsreaktionen, ebenso die prozentuale Verteilung der Moleküle verschiedener Zähligkeiten werden in Abhängigkeit von Temperatur und Druck angegeben.

2. Es werden ausführliche Betrachtungen über die HF - HF -Bindung als einfachstes Beispiel einer Wasserstoffbindung angestellt. Die Bindung kann nicht erklärt werden durch quantenmechanische Resonanz (Elektronen- bzw. Protonenmesomerie), noch durch Annahme einer reinen Dipolanziehung, selbst dann nicht, wenn die Induktion und der LONDONSche Dispersioneffekt mitberücksichtigt werden. Es wird eine modellmäßige Näherungsvorstellung entwickelt. Man betrachtet $(HF)_n$ näherungsweise aus nH^+ und nF^- zusammengesetzt, berücksichtigt also sowohl die COULOMBSche Wechselwirkung als auch die besonders maßgebende Polarisation. Diese Modellvorstellung gibt unter Zugrundelegung der spektroskopischen Abstände nicht nur die richtigen Absolutwerte der Bindungsenergien und außerdem deren Gang mit steigender Kettenlänge in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Dampfdichtemessungen, sondern darüber hinaus zeigt sich, daß eine Konfiguration, bei der die HF -Moleküle im $(HF)_n$ -Übermolekül antiparallel gelagert sind, ein Minimum an potentieller Energie darstellt. Das führt in bemerkenswerter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Elektronenbeugungsmessungen bei den Abständen $r_{F-F} = 2.5 - 2.6 \text{ \AA}$ und $r_{H-F} = 0.92 - 0.95 \text{ \AA}$ zu einem Kettenwinkel von $135 \pm 3^\circ$. Schließlich kann auch die für eine Wasserstoffbindung charakteristische, mit der Assoziation verbundene Änderung im HF -Bindungszustand, die sich in einer spektroskopisch feststellbaren Verkleinerung der Schwingungsfrequenz dokumentiert, im Einklang mit der Erfahrung modellmäßig gedeutet werden.

A. Der Molekularzustand der Fluorwasserstoffsäure im Gaszustand (Kettenassoziation¹⁾).

Bezüglich der anomalen Gasdichten des Fluorwasserstoffes konnte FREDENHAGEN²⁾ durch Dichtemessungen an HF -Dämpfen zeigen, daß die bislang bestehenden Vorstellungen über den Molekularzustand

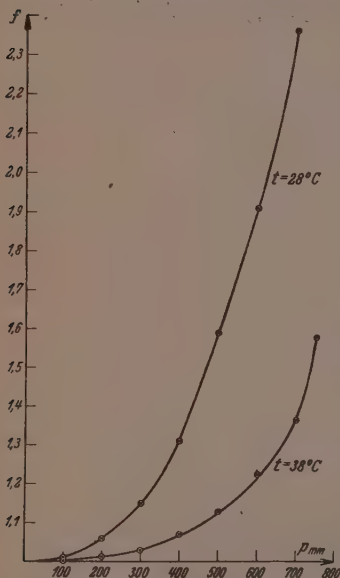


Abb. 1. Zähligkeitsfaktoren in Abhängigkeit vom Gesamtdruck p . (Die Kreise entsprechen den Meßwerten, die ausgezogenen Kurven sind berechnet.)

moleküle vorhanden wären. p ist der experimentelle Gesamtdruck in einem bestimmten Volumen v . Weiterhin seien p_1 , p_2 , p_3 . . . usw. die Gleichgewichtspartialdrucke der Einer-, Zweier, Dreier- usw. Moleküle. Dann ist der „mittlere Zähligkeitsfaktor“⁴⁾

der Fluorwasserstoffsäure dem wahren Sachverhalt nicht gerecht werden. Weder besteht im Dampf der Fluorwasserstoffsäure eine bevorzugte Assoziation zu Doppelmolekülen oder zu $(HF)_6$ -Komplexen³⁾, noch kann die Annahme von Gleichgewichten zwischen Einfach- und $(HF)_4$ - bzw. $(HF)_6$ -Komplexen den Verlauf der experimentellen p , v -Isothermen erklären. Es müssen im Dampf der Fluorwasserstoffsäure überlagerte Gleichgewichte zwischen Einer- und Mehrfachmolekülen aller höheren Zähligkeiten bestehen¹⁾. Die Verteilungsgleichgewichte in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur und die entsprechenden Wärmetönungen der verschiedenen Assoziationsreaktionen zu Molekülen verschiedener Zähligkeiten können quantitativ angegeben werden.

p_0 ist der Druck, der sich einstellen würde, falls nur Einer-

¹⁾ G. BRIEGLER, Naturwiss. 29 (1941) 420.
allg. Chem. 218 (1934) 161.

²⁾ K. FREDENHAGEN, Z. anorg. chem. Soc. 46 (1924) 2183.

³⁾ J. H. SIMONS und J. H. HILDEBRAND, J. Amer.

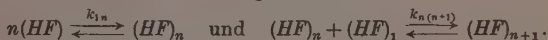
⁴⁾ Unter mittlerer Zähligkeit verstehen wir nach

$$f = \frac{p_0}{p} = \frac{p_1 + 2k_{12} \cdot p_1^2 + 3k_{13} p_1^3 + \dots}{p} = \frac{p_1 + \sum n k_{1n} p_1^n}{p} \quad (1)$$

und
$$p = p_1 + k_{12} p_1^2 + k_{13} p_1^3 + \dots = p_1 + \sum k_{1n} \cdot p_1^n, \quad (2)$$

$$k_{1n} = \frac{p_n}{p_1^n} \quad (3a) \quad \text{und} \quad k_{n(n+1)} = \frac{k_{1(n+1)}}{k_{1n}} = \frac{p_{n+1}}{p_n \cdot p_1} \quad (3b)$$

sind die Konstanten der Gleichgewichte:



Die nach Gleichung (1) und (2) in der unten unter (4), (5) und (6) wiedergegebenen Form berechneten¹⁾ und die experimentellen f -Werte stimmen innerhalb von 1% überein (Abb. 1). Es kann also die Assoziation von HF im Gaszustand im gesamten gemessenen Druck- und Temperaturbereich durch ein bimolekulares Anlagerungsschema:



dargestellt werden.

Die Tabelle 1 und 2 geben die berechneten Gleichgewichtskonstanten und die entsprechenden Wärmetönungen.

Tabelle 1.

k_{1n}	T	
	311° K	301° K
k_{12}	$2 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$
k_{13}	$5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-7}$
k_{14}	$8 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 3 \cdot 10^{-10}$
k_{15}	$1 \cdot 05 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 1 \cdot 10^{-12}$
k_{16}	$1 \cdot 35 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 1 \cdot 10^{-15}$
k_{17}	$1 \cdot 5 \cdot 10^{-19}$	$2 \cdot 9 \cdot 10^{-18}$
k_{18}	$1 \cdot 7 \cdot 10^{-22}$	$3 \cdot 8 \cdot 10^{-21}$
k_{19}	$1 \cdot 8 \cdot 10^{-25}$	—
k_{110}	$2 \cdot 1 \cdot 10^{-28}$	—
k_{111}	$2 \cdot 3 \cdot 10^{-31}$	—

Tabelle 2.

$k_{n(n+1)}$	$T = 301^\circ \text{ K}$	$T = 311^\circ \text{ K}$	$W_{n(n+1)}$
$k_{12} \cdot 10^{+3}$	0.09	0.02	28000 ± 3 bis 4 kcal
$k_{23} \cdot 10^{+3}$	3.33	2.50	5160 ± 50%
$k_{34} \cdot 10^{+3}$	2.10	1.60	5070 ± 50%
$k_{45} \cdot 10^{+3}$	1.75	1.31	5520 ± 50%
$k_{56} \cdot 10^{+3}$	1.91	1.29	7300 ± 50%
$k_{67} \cdot 10^{+3}$	1.38	1.11	4200 ± 50%
$k_{78} \cdot 10^{+3}$	1.31	1.13	2700 ± 50%
$k_{n(n+1)} \cdot 10^{+3}$	1.25	1.16	1400 ± 50%

K. L. WOLF [Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 287] den Quotienten aus dem mittleren und dem einfachen Molekulargewicht.

¹⁾ Näheres und Zahlenangaben vgl. G. BRIEGLER, loc. cit.

Die Gleichgewichtskonstanten $k_{n(n+1)}$ zeigen in den ersten Gliedern einen deutlichen Gang, ändern sich aber bei $t=38^\circ$ vom vierten Glied ab und bei $t=28^\circ$ vom achten Glied ab so wenig mit steigender Zähligkeit, daß es möglich ist, durch Reihenentwicklung Gleichung (1) und (2) in geschlossener Form darzustellen:

$$t = 38^\circ$$

$$f_{38^\circ} = \frac{1}{p} \left\{ p_1 + 2k_{12} \cdot p_1^2 + 3k_{13} \cdot p_1^3 + k_{14} p_1^4 \left[\frac{4}{(1-\beta p_1)} + \frac{\beta p_1}{(1-\beta p_1)^2} \right] \right\}, \quad (4)$$

$$p_{38^\circ} = p_1 + k_{12} p_1^2 + k_{13} p_1^3 + \frac{k_{14} p_1^4}{(1-\beta p_1)}. \quad (5)$$

Für $n > 4$ ist:

$$k_{1n} = k_{1(4+n)} = \beta^{n'} \cdot k_{14}; \quad \beta_{38^\circ} = 1.16. \quad (6)$$

$$t = 28^\circ$$

$$f_{28^\circ} = \frac{1}{p} \left\{ p_1 + 2k_{12} \cdot p_1^2 + 3k_{13} \cdot p_1^3 + \dots + k_{18} \cdot p_1^8 \left[\frac{8}{(1-\beta p_1)} + \frac{\beta p_1}{(1-\beta p_1)^2} \right] \right\}, \quad (4')$$

$$p_{28^\circ} = p_1 + k_{12} \cdot p_1^2 + k_{13} \cdot p_1^3 + \dots + \frac{k_{18} \cdot p_1^8}{(1-\beta p_1)}. \quad (5')$$

Für $n > 8$ ist:

$$k_{1n} = k_{1(8+n)} = \beta^{n''} \cdot k_{18}; \quad \beta_{28^\circ} = 1.25. \quad (6')$$

Die Wärmetönungen zeigen, daß die Bindung zwischen zwei HF -Molekülen im $(HF)_2$ stabiler ist als die Bindung zwischen den HF -Molekülen in $(HF)_3$ bzw. $(HF)_n$. Die weitere Kettenverlängerung durch Anlagerung von weiteren HF -Molekülen an ein $(HF)_n$ -Molekül verläuft ziemlich unabhängig von der Kettenlänge als „wiederholbarer Schritt“ mit nahezu konstanter Wärmetönung. Die Schwankungen innerhalb der W -Werte sind durchaus innerhalb der Fehlergrenze. Das langsame Abklingen mit der Kettenlänge scheint reell.

Die „Verteilungskurven“ (Abb. 2a und 2b) geben an, wieviel Moleküle $(HF)_n$ von insgesamt 100 Molekülen verschiedenster Molekülgröße die Zähligkeit 1, 2, 3 . . . usw. haben, und zwar in Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Von den Teilchen verschiedener Molekülgröße, die insgesamt den Druck p erzeugen, ist der Anteil an Mehrfachmolekülen $(HF)_n$ relativ gering (bis zu max. 30%). Die Doppelmoleküle überwiegen nur bei kleinen Drucken. Mit steigendem Druck nimmt erwartungsgemäß die Konzentration an Mehrfachmolekülen höherer Zähligkeit mehr und mehr zu, und zwar steigt für eine bestimmte Übermolekülarart gemäß dem Prinzip vom kleinsten Zwang die Druckabhängigkeit mit steigender Zähligkeit des Übermoleküls.

Zufolge einer Arbeit von BAUER, BEACH und SIMONS¹⁾ zeigt auch die Beugung von Elektronen am gasförmigen Fluorwasserstoff das Vorhandensein einer Assoziation zu höheren Komplexen $(HF)_n$ an. Die nähere Auswertung ergibt, daß die Übermoleküle zickzackförmige Molekülketten sein müssen. GÜNTHER, HOLM und STRUNZ²⁾ zeigen, daß auch im festen Zustand im Gitter die HF -Moleküle zu parallel gerichteten Zickzack- $(HF)_\infty$ -Ketten aneinandergereiht sind.

Es wäre wünschenswert, durch andersartige Messungen die Gleichgewichtskonstanten der Gleichgewichte zwischen den Übermolekülen und die entsprechenden Wärmetönungen noch genauer festzulegen, als es auf Grund der Dampfdichtemessungen mit dem hier angegebenen Verfahren möglich ist: z. B. aus der

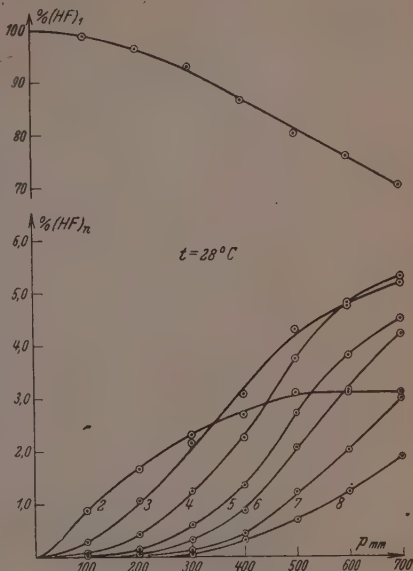


Abb. 2a.

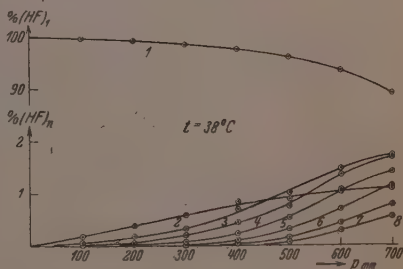


Abb. 2b.

Abb. 2a und 2b. Zahl der Moleküle $(HF)_n$, die von insgesamt 100 Molekülen verschiedenster Molekülgröße die Zähligkeit $n = 1, 2, 3, \dots$ usw. haben, in Abhängigkeit vom Gesamtdruck p .

¹⁾ S. H. BAUER, J. Y. BEACH und J. H. SIMONS, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 19.
²⁾ P. GÜNTHER, K. HOLM und H. STRUNZ, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 229.

Temperaturabhängigkeit und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten¹⁾. Besonders aussichtsvoll erscheint uns eine Untersuchung des RAMAN-Spektrums im Gaszustand als Funktion der Temperatur und des Druckes. Es wäre bei Auftreten einer Assoziationsbande der $F-H-F$ -Bindung eventuell möglich, aus deren Intensitätsveränderlichkeit mit T und p in ähnlicher Weise die Gleichgewichte zu berechnen, wie es KEMPTER und MECKE²⁾ am Beispiel der Phenolassozi-ation in Benzollösungen gezeigt haben.

Der Fluorwasserstoff ist das erste Beispiel einer Kettenassozi-ation im Gaszustand mit Nebenvaleanzkräften, bei der Molekülketten aller Zähligkeiten miteinander im Gleichgewicht stehen. Dieses Ver-halten der Fluorwasserstoffsäure ist durchaus das gleiche, wie das der Alkohole³⁾, und das des Phenols⁴⁾ in Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln. Im Gaszustand hat man aber den Vorteil, frei zu sein von störenden Solvationseinflüssen, was insbesondere in bezug auf die Wärmetönungen von Wichtigkeit ist im Hinblick auf Über-legungen über die Natur der Bindung zwischen den HF -Molekülen.

B. Bemerkungen zur $HF-HF$ -Bindung vom Standpunkt bisheriger Deutungsversuche.

Bei der Deutung der $HF-HF$ -Bindung, wie überhaupt zur Deutung der sogenannten „Wasserstoffbindung“ im allgemeinen, sind bis jetzt zwei prinzipiell verschiedene Wege gegangen worden. Man behandelt die „Wasserstoffbindung“ 1. vom Standpunkt einer quanten-mechanischen Resonanz und 2. vom Standpunkt einer Dipolwechsel-wirkung.

Für den Fall der Assoziation der Fluorwasserstoffsäure sind bisher in diesem Sinne folgende Deutungsmöglichkeiten diskutiert worden.

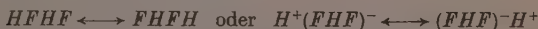
I. Quantenmechanische Resonanz.

a) Um eine Elektronenisomerie („Resonanz“) $HFHF$ und $FHFH$ oder $(HFH)^+F^-$ und $F^-(HFH)^+$ kann es sich, wenn sich eine offene Kette bildet, nicht handeln, da zu den beiden Formen verschiedene

1) Entsprechende Untersuchungen an Alkoholen in indifferenten Lösungs-mitteln führten zu besonders aufschlußreichen Ergebnissen, wie in erster Linie die Untersuchungen von K. L. WOLF und Schülern zeigen. Vgl z. B. die neueste Arbeit von H. DÜNKEN, F. JUDENBERG und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) 49 (1941) 43; dort weitere Literaturangaben. 2) H. KEMPTER und R. MECKE, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 229. 3) K. L. WOLF, H. DÜNKEN und K. MERKEL, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 287. 4) H. KEMPTER und R. MECKE, loc. cit.

Kernanordnungen gehören (vgl. auch unter b). Im übrigen sind die Oxoniumformen als Grenzformen einer Mesomerie auch schon deshalb unwahrscheinlich, weil die Bildung eines Fluoroniumfluorids aus zwei normalen HF -Molekülen mit -140 kcal endotherm ist, wie sich an Hand eines Kreisprozesses leicht zeigen läßt¹⁾. (Näheres in einem anderen Zusammenhange in einer späteren Arbeit.) Es bestände dann also Resonanz zwischen zwei in bezug auf zwei freie HF -Moleküle thermodynamisch labilen Grenzformen.

b) Die Protonenmesomerie:



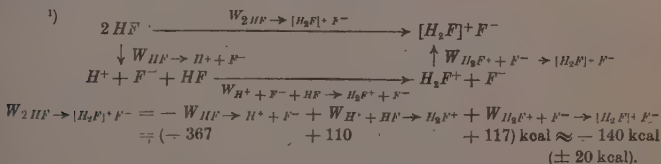
ist auch auszuschließen. Es gilt nämlich ganz allgemein zwischen der Resonanzenergie ΔU , die durch solch eine Mesomerie zustandekommt, und der Frequenz ν des Platzwechsels: $\Delta U = h \cdot \nu$. Bei 10 kcal Resonanzenergie, die durch solch einen Platzwechsel erklärt werden sollen, müßte die Platzwechselfrequenz etwa 10^{14} sec^{-1} sein, was völlig ausgeschlossen ist²⁾ 3).

Bei der polaren Formulierung kommt dazu noch die schon genannte Schwierigkeit, daß das Proton in die Elektronenhülle des F^- eindringt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die üblichen quantenmechanischen Erklärungsversuche zur Deutung der Wasserstoffbindung versagen.

II. Dipolanziehung.

Dipolanziehung heißt DEBYEScher Orientierungseffekt mit überlagertem Induktionseffekt⁴⁾. Dazu kommt noch als kleiner Zusatzbeitrag der LONDONSche Dispersionseffekt.



2) Diese Bemerkung verdanke ich Herrn E. HÜCKEL, dem ich dafür herzlich danke.

$$3) \quad \nu = \frac{\Delta U}{h} = \frac{10^4 \cdot 4 \cdot 19 \cdot 10^7}{6 \cdot 023 \cdot 10^{23} \cdot 6 \cdot 55 \cdot 10^{-27}} \approx 10^{14} \text{ sec}^{-1}.$$

4) Zusammenfassendes u. a. bei A. E. VAN ARKEL und J. H. DE BOER, „Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung“. Leipzig 1931. G. BRIGLEB, „Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur“. Stuttgart 1937.

Die Berechnung der Wechselwirkungsenergie unter Zugrundelegung einer parallelen ($\rightarrow \rightarrow$) oder auch antiparallelen ($\rightarrow \leftarrow$) Orientierung der HF -Dipole mit einem konstanten, bei der Assoziation unveränderlichen Dipolmoment ergibt bei Berücksichtigung der aus Elektronenbeugungsmessungen gewonnenen Abstände zu kleine Energiewerte (vgl. S. 24).

Wie im Abschnitt C II gezeigt werden wird, müssen bei einer elektrostatischen Modellbetrachtung die von BORN und HEISENBERG an den Halogenwasserstoffen entwickelten Vorstellungen über das Zustandekommen der H -Hal-Bindung und des Dipolmoments zum Ausgangspunkt genommen werden: Man betrachtet HF näherungsweise als aus H^+ und F^- zusammengesetzt¹⁾, wobei H^+ die Elektronenhülle des F^- stark polarisiert. Dem Dipol $\mu_{H^+ \rightarrow F^-} = \mu_{(+e) \cdot (-e)}$ überlagert sich dann das vom H^+ im F^- induzierte Moment: p_F , das dem ursprünglichen Dipol $\mu_{H^+ \rightarrow F^-}$ entgegengesetzt gerichtet ist. Es ist das Gesamtmoment von HF : $\mu_{HF} = \mu_{H^+ \rightarrow F^-} - p_F$. Bei der Assoziation zweier HF -Moleküle wird nun über die eigentliche COULOMBSche Wechselwirkung der positiven und negativen Ladungen hinaus das am F^- angreifende, polarisierende Feld im Vergleich zum freien HF verändert und damit auch der Bindungszustand der HF -Bindung. In diesem Bilde ist also die „Wasserstoffbindung“ eine elektrostatische Wechselwirkung mit einer infolge Polarisation gleichzeitigen Veränderung im Bindungszustand der HF -Bindung²⁾. Die Veränderung im Bindungszustand kommt sowohl in einer Veränderung des Dipolmomentes der HF -Moleküle bei der Assoziation als auch in einer Veränderung der Valenzschwingungsfrequenz zum Ausdruck, die für die sogenannte Wasserstoffbindung als besonders charakteristisch direkt experimentell feststellbar ist. Die auf dieser Grundlage angestellten Berechnungen führen zu einer bemerkenswert guten Annäherung an die experimentellen Ergebnisse (vgl. unter C).

¹⁾ Zum ersten Male wurde von H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 257, ein Verfahren verwendet, das bei Berechnung der Dipolwechselwirkungsenergie nicht von der einfachen μ^2/r^3 -Beziehung ausgeht, sondern die COULOMBSchen Potentiale der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte der Dipole summiert. Die Berechnungen von HARMS berücksichtigen aber noch nicht den Einfluß der Polarisation (vgl. auch Anm. 1, S. 19).

²⁾ Auf die Bedeutung einer Bindungszustandsänderung im Zusammenhang mit der „Wasserstoffbindung“ wurde zum ersten Male mit Nachdruck in G. BRIEGLER, „Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur“, Stuttgart 1937, hingewiesen.

C. Die $HF-HF$ -Bindung vom Standpunkt einer elektrostatischen Modellbetrachtung.

I. Modellbetrachtungen zur $HHal$ -Bindung nach BORN-HEISENBERG.

Nach BORN und HEISENBERG¹⁾ kann man modellmäßig in Annäherung die Bindung in den Halogenwasserstoffen im Sinne von KOSSEL als Bindung eines edelgasähnlichen, polarisierbaren Halogenions mit einem unpolarisierbaren H^+ -Kern beschreiben.

Das Dipölmoment²⁾.

Das Dipölmoment des Halogenwasserstoff-Moleküls kann modellmäßig auf zweierlei Weise dem Molekül zugeordnet werden, je nachdem die Schwerpunkte der einzelnen positiven und negativen Ladungen unabhängig voneinander bestimmt werden oder vor der Festlegung der Ladungsschwerpunkte (L.S.P.) die gesamte, in einem gemeinsamen S.P. vereinigt gedachte positive und negative Ladung des Hal^- -Ions summiert wird.

1. Man vereinigt $Z^*e^{+3)}$, und $1e^+$ zu einem gemeinsamen S.P., der im Abstand $r_{0HHal}/(Z^*+1)\text{Å}$ vom Hal^- -Massenschwerpunkt entfernt ist. Der negative L.S.P. liegt infolge der polarisierenden Wirkung von H^+ nicht im Mittelpunkt von F^- , sondern zwischen diesem und dem positiven L.S.P.-Abstand (vgl. Abb. 3, die sich auf den Fall $Z^*=7$ bezieht). Es ist der Ladungsschwerpunkt Abstand:

$$r_{+(Z^*+1)e^+ \leftrightarrow -e^-} = \mu_{(HHal)exp.}/(Z^*+1)e\text{Å}.$$

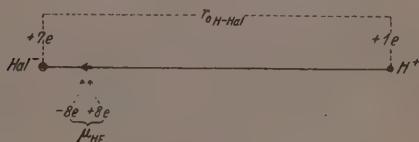


Abb. 3.

¹⁾ M. BORN und W. HEISENBERG, Z. Physik **23** (1924) 388; vgl. auch CLARK, Philos. Mag. (7) **19** (1935) 476; Nature **138** (1936) 126. ²⁾ Der Abfassung dieses Abschnitts über das Dipölmoment liegt ein anregender brieflicher Gedankenaustausch mit Herrn Doz. Dr. H. HARMS (Halle) zugrunde.

³⁾ Z^* ist die effektive positive Kernladungszahl, die bereits der durch die Elektronen bewirkten Abschirmung der wahren positiven Kernladung des Fluorions gegenüber einem H -Kern Rechnung trägt. Die Abschirmung wird stärker sein als gegenüber einem zum Ion gehörenden Elektron („Leuchtelektron“).

Tabelle 3 gibt für HF diesen Abstand für verschiedene mögliche Werte $Z^{*1)}$.

Tabelle 3. $[HF (\mu=2D)]$.

Z^*	10	8	6	4
Lad. S. P. Abst. $^2)$	0.04	0.05	0.07	0.1

2. Man faßt die 10 Elektronen des F^- zu einem gemeinsamen Schwerpunkt zusammen und vereinigt diesen mit dem der neun positiven Kernladungen, so daß eine wirksame überschüssige negative Ladung bleibt. Das Dipolmoment wäre dann, falls keine Polarisation stattfände: $\mu_{(+1e) \rightarrow (-1e)} = e \cdot r_{0H/Fat}$.

Durch die Polarisation wird die Kugelsymmetrie der Ladungsverteilung um das F^- -Zentrum gestört, so daß auf der Verbindungslinie zwischen H^+ und F^- ein Gürtel geringer Elektronendichte entsteht wie es in Abb. 3a und b schematisch gezeichnet worden ist. Die Folge der Polarisation ist also eine Ladungsschwerpunktsverschiebung des negativen L.S.P.. Der Einfluß dieser L.S.P.-Verschiebung auf das Dipolmoment kann nun in zweierlei Weise in Rechnung gesetzt werden.

Fall a (Abb. 3'a). Die doppelt schraffierte Fläche deutet die räumliche Verteilung der von der Polarisation unbeeinflusst blei-

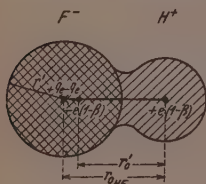


Abb. 3a.

henden Elektronen an, r' entspräche etwa dem nach BOHR mit $n=2$ und einer entsprechenden effektiven K.Z. berechneten Bahnradius $r' = \frac{n^2 \hbar^2}{4 \pi^2 m_e \cdot Z^* \cdot e^2}$ und ist $< 1 \text{ \AA}$. Ein Teil der Ladung, z. B. e kann als Gürtel kleiner Ladungsdichte zwischen H^+ und F^- verteilt gedacht werden. Davon wird ein kleiner Betrag $\beta \cdot e (\beta \ll 1)$ die Wirkung der positiven Ladung des H^+ auf den Betrag $e' = +(e - \beta e) = +e(1 - \beta)$ erniedrigen. Der Schwerpunkt der negativen Überschußladung $-(e - \beta e)$ habe den Abstand r'_0 vom Wasserstoffkern, dann ist der experimentell gemessene wirksame Dipol:

$$\mu_{\text{exp. H/Fat}} = e(1 - \beta)r'_0. \quad (7a)$$

¹⁾ Vgl. insbesondere dazu auch die Bezugnahme S. 23 und S. 35. ²⁾ Die entsprechenden Abstände für die anderen Halogenwasserstoffe sind im Verhältnis der kleineren Dipolmomente und der größeren effektiven K.Z. kleiner.

Fall b (Abb. 3b). Der Wasserstoffkern, wenn er sich dem F^- nähert, verschiebt den S.P. der negativen Ladung zu sich hin, d. h. er induziert im Hal^- ein Moment p_{Hal^-} , das dem ursprünglichen Dipol

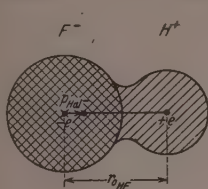


Abb. 3b.

$\mu_{H^+ - Hal^-} = \mu_{(+e) \rightarrow (-e)}$ entgegengesetzt gerichtet ist (vgl. auch Abb. 4 mit $Z^* = 7$):

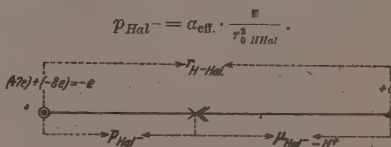


Abb. 4.

Das wirksame resultierende Moment ist:

$$\mu_{(HHal)exp.} = \mu_{(+e) \rightarrow (-e)} - p_{Hal^-} = e \cdot r_{0 HHal} - \alpha_{eff.} \frac{e}{r_{0 HHal}^2}. \quad (8)$$

Im Prinzip besagen Fall a und b dasselbe, es muß $e(1-\beta)r'_0 = er_0 - \alpha_{eff.} e/r_{0 HHal}^2$ sein. Nur ist aber für eine praktische Handhabung, z. B. zur Berechnung der Bildungsenergie einer $H-F$ -Bindung oder der B.E. zweier assoziierter HF -Moleküle, der Ansatz b geeigneter als der Ansatz a, weil im Falle a β und r'_0 unbekannt sind, dagegen im Fall b die dort angegebene effektive Polarisierbarkeit sich aus dem Dipolmoment berechnen läßt. Wir legen daher allen unseren Betrachtungen im folgenden die unter b) genannte Auffassung zugrunde¹⁾.

Die Bildungswärmen: $W_{H^+ + Hal^- \rightarrow HHal}$.

Nähert sich der H^+ -Kern von Unendlich dem Hal^- -Ion, so wird infolge der starken elektrostatischen Wirkung die Polarisierbarkeit mehr und mehr abnehmen im Sinne einer zunehmenden Verfestigung der Elektronenhülle. Man kann diesem Einfluß auf zweierlei Weise Rechnung tragen.

Fall a (BORN-HEISENBERG): Die Polarisierbarkeit soll sich von α auf $\alpha_{eff.}$ ändern ($\alpha_{eff.} < \alpha$), und zwar soll diese quasi unstetige

¹⁾ In der in der Anm. 1, S. 16, genannten Arbeit von H. HARMS wird dagegen von der unter a genannten Auffassung Gebrauch gemacht. Es wird die Wechselwirkungsenergie zweier HX -Bindungen zunächst unter Vorgabe beliebiger Werte r' und β berechnet, indem schließlich derjenige r'_0 -Wert als der wahrscheinlichste angesetzt wird, der den mit der Erfahrung am besten übereinstimmenden Energiewert liefert.

Änderung bei einem Abstand eintreten, der dem Radius r_{Hal^-} des Halogenions entspricht¹⁾. Daher ist:

$$U = -W_{H^+ + Hal^- \rightarrow HHal} = - \left. \begin{aligned} & \frac{e^2}{r_{0H-Hal}} + \frac{B}{r_{0H-Hal}^n} \\ & + 2e^2 \alpha_{Hal^-} \int_{\infty}^{r_{Hal^-}} \frac{dr}{r^5} + 2e^2 \alpha_{eff.} \int_{r_{Hal^-}}^{r_{0H-Hal}} \frac{dr}{r^5} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Da im Gleichgewicht $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_{0H-Hal}} = 0$ sein muß, so folgt mit der Abstoßungskonstanten $\beta = 4^2$:

$$U = -W_{H^+ + Hal^- \rightarrow HHal} = - \frac{4}{5} \frac{e^2}{r_{0H-Hal}} - \frac{1}{5} \frac{e^2 \alpha_{eff.}}{2r_{0H-Hal}^4} - \frac{e^2 (\alpha_{Hal^-} - \alpha_{eff.})}{2r_{Hal^-}^4} \quad (10)$$

Fall b. Wir rechnen, auch bei den folgenden Betrachtungen, mit einer mittleren Polarisierbarkeit $\alpha_{eff.}$ und nehmen nicht an, daß sich die optisch gemessene Polarisierbarkeit α bei einem bestimmten kritischen Abstand sprunghaft ändert. Mit einem Abstoßungsexponenten $n=7$ bekommen wir dann die mehr summarische Beziehung:

$$U = -W_{H^+ + Hal^- \rightarrow HHal} = - \frac{e^2}{r_{0H-Hal}} + \frac{B}{r_{0H-Hal}^7} - \frac{\alpha_{eff.} e^2}{2r_{0H-Hal}^4} \quad (11)$$

die unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingung $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_{0H-Hal}} = 0$ und den in Tabelle 4 angegebenen $\alpha_{eff.}$ -Werten eher eine bessere Annäherung an die experimentellen Werte ergibt als die Gleichung (10) (vgl. Tabelle 4).

Bei der Roheit des Ansatzes sind bessere Übereinstimmungen gar nicht zu erwarten. Sinngemäß ist bei HF die beste Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten feststellbar. Die Unterschiede zwischen Rechnung und Experiment

¹⁾ Diese Festlegung ist durchaus willkürlich, d. h. nicht physikalisch zwingend, wenn auch näherungsweise gestattet. r_{Hal^-} ist nämlich aus Gitterabständen der Verbindungen mit Alkaliionen berechnet. r_{Hal^-} ist also ein scheinbarer Ionenradius und bedeutet in Verbindung mit dem entsprechenden Ionenradius des Alkaliions nichts anderes als den Gleichgewichtsabstand, bis auf den sich die Ionen im Gitter nähern können. Der Radius der eigentlichen „Elektronenhülle“ — wenn man so sagen darf — innerhalb der der Hauptladungsabfall nach außen stattfindet, ist wesentlich $< 1 \text{ \AA}$ — nach Maßgabe der fourieranalytischen Auswertung von Röntgeninterferenzdiagrammen — und entspricht etwa dem nach BOHR berechneten Radien. In diesem Sinne darf auch der vielfach verwendete Ausdruck: „Eindringen von H^+ in die Elektronenhülle des Hal^- “ nur in dem oben beschriebenen Sinne aufgefaßt werden. ²⁾ A. UNSÖLD, Z. Physik 43 (1927) 563.

Tabelle 4.

$r_{H\text{Hal}}$ in Å	<i>HF</i>	<i>HCl</i>	<i>HBr</i>	<i>HJ</i>
	0·92	1·28	1·42	1·62
$\mu \cdot 10^{18}$	(2·0)	1·04	0·8	0·4
$\alpha_{\text{eff}} \cdot 10^{24}$	0·43	1·74	2·53	4·03
$\alpha_{\text{Hal}} \cdot 10^{24}$	1·04	3·7	4·8	7·1
r_{Hal}^- in Å	1·33	1·81	1·96	2·20
$H^+ + \text{Hal}^- \rightarrow H\text{Hal}$ $\left\{ \begin{array}{l} W \text{ kcal} \\ \text{Gl. (10)} \end{array} \right.$	338	260	233	204
$\left\{ \begin{array}{l} W \text{ kcal} \\ \text{Gl. (11)} \end{array} \right.$	351·5	268	235	217·5
$\left\{ \begin{array}{l} W \text{ kcal} \\ \text{exp.} \end{array} \right.$	365	326	315	308

werden von *HF* nach *HJ* zunehmend größer. Das ist zu erwarten, denn die Annäherung einer an und für sich kovalenten Bindung durch einen heteropolaren Bindungsmechanismus zwischen H^+ und einem polarisierbaren Halogenanion muß um so schlechter werden, je polarisierbarer das Anion ist.

Diese Sonderstellung des *HF* ist nicht zuletzt auch für seine im Vergleich zu den anderen Halogenwasserstoffen bevorzugte Neigung zur Assoziation maßgebend.

II. Die *HF*–*HF*-Bindung in den *HF*-Übermolekülen.

1. Allgemeine Bemerkungen zur Bindungsenergie.

Im Falle der Assoziation zweier *OH*-Gruppen z. B. in den Alkohol- oder Wasserübermolekülen und bei der intramolekularen Wechselwirkung der Halogenwasserstoffe wird die für die *XH*-Bindung charakteristische Schwingungsfrequenz im Vergleich zu der entsprechenden Frequenz der freien, unbeeinflussten Moleküle sowohl in ihrer Lage als auch in ihrer Intensität verändert¹⁾. Das bedeutet, daß

¹⁾ E. ERRERA und P. MOLLET, *Nature* 138 (1936) 882. J. chem. Physics 1 (1936) 281. HELBERT, HENDRICKS, WULF und LIDDEL, *J. Amer. chem. Soc.* 58 (1936) 548. H. HOYER und FÖRSTER, *Naturwiss.* 26 (1938) 774. H. HOYER, *Z. physik. Chem. (B)* 45 (1940) 389. *Z. Elektrochem.* 47 (1941) 451. R. MECKE, *Z. physik. Chem. (B)* 46 (1940) 229. E. ERRERA, CASPART und SACK, *J. chem. Physics* 8 (1940) 63. J. J. FOX und A. E. MARTIN, *Proc. Roy. Soc. London (A)* 162 (1937) 419. *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940) 897. G. B. B. M. SUTHERLAND, *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940) 889. HERMAN und HOFSTADTER, *J. chem. Physics* 7 (1939) 460; 8 (1940) 252 u. a.

sich bei der Übermolekülbildung der Bindungszustand in erster Linie innerhalb der für die Assoziation maßgebenden charakteristischen Bindungen (OH -, $COOH$ -, NH - usw.) ändert. Auf die Bedeutung dieser mit der zwischenmolekularen Wechselwirkung verbundenen Bindungszustandsänderung bestimmter Molekülteile der wechselwirkenden Komponenten wurde zum ersten Male schon an anderer Stelle an zahlreichen Beispielen ausdrücklich hingewiesen¹⁾.

Man muß unter Berücksichtigung der Bindungszustandsänderung bei allen Betrachtungen über die Natur und „Stärke“ der zwischenmolekularen Bindung zwischen folgenden Energiegrößen unterscheiden, die wir in diesem Zusammenhang speziell für den Fall der Fluorwasserstoffassoziation formulieren wollen.

a) $W_{H+F \rightarrow HF}$: Das ist die bei der Bildung von HF aus H und F freiwerdende Energie, die sogenannte Bildungsenergie des HF -Moleküls aus Atomen und entsprechend:

$W_{H^+ + F^- \rightarrow HF}$. Das ist die Bildungswärme aus Ionen.

b) $W_{H+F \rightarrow HF^*}$ bzw. $W_{H^+ + F^- \rightarrow HF^*}$: Das ist die B.E. eines im Vergleich zum freien Molekül in bezug auf den Bindungszustand veränderten HF^* -Moleküls²⁾. Es ist damit zu rechnen, daß als Folge der Assoziation mindestens in einem der beiden HF -Moleküle eine Bindungszustands- und Abstandsänderung der HF -Bindung auftritt, und zwar wird im elektrostatischen Modell gemäß einer Anziehung des H^+ durch das F^- eine Abstandsvergrößerung zu erwarten sein (Abb. 5). Dem entspricht auch eine Verkleinerung der Valenzschwingungsfrequenz der HF -Valenz (vgl. S. 27 u. f.).

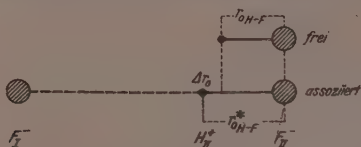


Abb. 5. Abstandsvergrößerung bei der Assoziation.

c) $W_{HF + HF^* \rightarrow (HF-HF^*)}$: Das ist die Bindungsenergie eines $(HF)_2$ -Doppelmoleküls aus einem normalen und einem im Bindungszustand und im $(H-F)$ -Abstand veränderten HF -Molekül.

¹⁾ G. BRIEGLEB, loc. cit. ²⁾ Der Stern soll zum Ausdruck bringen, daß der Bindungszustand der HF -Bindung verändert ist.

d) $W_{HF+HF \rightarrow (HF-HF^*)}$: Das ist unter Annahme einer B.Z.-Veränderung eines HF -Moleküls die Gesamtbildungswärme eines $(HF)_2$ -Doppel-moleküls aus zwei normalen Molekülen Fluorwasserstoff, so wie sie z. B. thermodynamisch aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten berechnet wird. Es gilt:

$$W_{HF+HF \rightarrow (HF-HF^*)} = W_{H+F \rightarrow HF^*} - W_{H+F \rightarrow HF} \left. \vphantom{W_{HF+HF \rightarrow (HF-HF^*)}} \right\} \quad (12a)$$

$$+ W_{HF+HF^* \rightarrow (HF-HF^*)}$$

bzw.

$$W_{HF+HF \rightarrow (HF-HF^*)} = W_{H^++F^- \rightarrow HF^*} - W_{H^++F^- \rightarrow HF} \left. \vphantom{W_{HF+HF \rightarrow (HF-HF^*)}} \right\} \quad (12b)$$

$$+ W_{HF+HF^* \rightarrow (HF-HF^*)}$$

Weder im Falle der Fluorwasserstoffsäure noch in irgendeinem anderen entsprechenden Falle war es bisher möglich, experimentell diese einzelnen Anteile getrennt zu ermitteln (vgl. aber S. 28).

2. Das elektrostatische Modell der $(HF)_n$ -Übermoleküle.

a) Das $(HF)_2$ -Doppel-molekül.

Fall I. Der Dipol eines HF -Moleküls werde so aufgefaßt, wie auf S. 17 unter 1. auseinandergesetzt wurde (vgl. Abb. 3). Die Wechselwirkung zwischen zwei HF -Molekülen kann als Dipolanziehung zwischen den zwei HF -Dipolen $\mu_I = \mu_{II} = 2 \cdot 10^{-18}$ aufgefaßt werden.

Da der L.S.P.-Abstand in einem HF -Dipol sehr viel kleiner ist als der Dipolschwerpunktsabstand $r_{\mu_I - \mu_{II}} = 2,5 \text{ \AA}$ der beiden HF -Dipole in einem $(HF)_2$ -Doppel-molekül (S. 18), so kann die Wechselwirkungsenergie der beiden Dipole unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Induktionseffektes, des Dispersionseffektes und des Abstoßungspotentials nach Gleichung (18a) und (18b) S. 34 berechnet werden. Die Bindungsenergien für die beiden Grenzfälle einer Parallel- und Antiparallelorientierung sind zugleich auch für die anderen Halogenwasserstoffsäuren in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die berechneten Bindungsenergien zeigen den richtigen Gang: Zunahme des Dispersionseffektes von HF nach HJ , Abnahme des Dipolorientierungs- und Induktionseffektes von HF nach HJ . Die Absolutwerte sind aber zu klein. Der Effekt einer spektroskopisch nachgewiesenen Bindungszustandsänderung der Halogenwasserstoffbindung infolge der Assoziation kann nicht mitberücksichtigt werden, sondern es muß angenommen werden, daß das Dipolmoment des freien Halogenwasserstoffes dem des assoziierten gleich ist, was aber nicht der Fall zu sein braucht (vgl. S. 27). Die Mit-

Tabelle 5.

		HF	HCl	HBr	HJ	
$r_{\mu_1-\mu_2} \cdot 10^8$		2.5	3.2	3.5	3.8	
$\alpha \cdot 10^{24}$		0.9	3.13	4.22	6.5	
Dipolorientierungs- u. Induktions-Effekt	$W_{\rightarrow\rightarrow}$ kcal .	6.1	0.89	0.44	0.19	
	W_{\leftrightarrow} kcal .	2.46	0.34	0.15	0.03	
	$W_{\text{Disp.}}$. . .	0.72	0.74	0.88	1.0	
	W_{gesamt} $\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow\rightarrow \\ \leftrightarrow \end{array} \right.$	$\rightarrow\rightarrow$	6.82	1.63	1.32	1.20
		\leftrightarrow	3.18	1.08	1.03	1.03

Der Abstand $r_{\mu_1-\mu_2}$ für *HF* entspricht den Elektronenbeugungsmessungen¹⁾. Die anderen Abstände wurden dann im Verhältnis der von H. A. STUART²⁾ ermittelten Wirkungsradien der Halogenatome größer gewählt.

berücksichtigung einer Bindungszustandsänderung würde die in Tabelle 5 angegebenen Energiewerte noch verkleinern (vgl. dazu den kommenden Abschnitt).

Wir sehen also, daß von den auf S. 17 u. f. genannten Möglichkeiten einer Ladungsschwerpunktszuordnung im Molekül der unter 1 genannte Fall, der zu einem kurzen, im Innern des Moleküls gelegenen Dipol führt, keine hinreichende Deutung der Wechselwirkungsenergie zwischen zwei *HF*-Molekülen geben kann. Wir legen daher für die weiteren Betrachtungen die unter „Fall 2b“ S. 19 genannte Möglichkeit einer L.S.P.-Zuordnung zugrunde.

Fall II. Wir denken uns das (*HF*)₂-Doppelmolekül modellmäßig in Annäherung aus zwei polarisierbaren *F*⁻-Ionen und zwei *H*⁺-Ionen aufgebaut. Experimentell festgelegt ist allein der Abstand der Fluorionen $r_{F^--F^-} = 2.5 \text{ \AA}$. Zunächst noch frei verfügbar sind die Abstände $r_{H^+-F^-}$ und $r_{H^+-H^+}$. Es werden bei festgehaltenem *F*⁻-*F*⁻-Abstand unter Berücksichtigung der rein elektrostatischen Anziehungs- und Abstoßungskräfte und der Induktionskräfte für alle möglichen gegenseitigen Orientierungen der *HF*-Moleküle zueinander die Wechselwirkungsenergien berechnet:

a) unter der Annahme, daß der Gleichgewichtsabstand r_{0H-F} im freien und assoziierten *HF*-Molekül derselbe ist,

b) unter der Annahme, daß sich bei der Assoziation der Gleichgewichtsabstand r_{0H-F} eines Moleküls z. B. von (*HF*)₁ im Vergleich zum freien Molekül ändert (vgl. S. 22 und 27 ff.).

¹⁾ S. H. BAUER, J. Y. BEACH und J. H. SIMONS, loc. cit. (siehe S. 13). ²⁾ H. A. STUART, Z. physik. Chem. (B) 27 (1934) 350.

Unter Berücksichtigung der Abb. 6 ist dann (vgl. Anhang S. 36 u. f.):

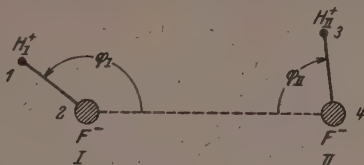


Abb. 6.

$$\left. \begin{aligned} -W_{2HF \rightarrow (HF)_2} = U &= -\frac{e^2}{r_{14}} - \frac{e^2}{r_{23}} + \frac{e^2}{r_{13}} + \frac{e^2}{r_{24}} \\ &- \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2} \left(f_I^2 - \frac{e^2}{r_{12}^2} \right) - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2} \left(f_{II}^2 - \frac{e^2}{r_{34}^2} \right) - \frac{p_I p_{II}}{r_{24}^2} \\ &[2 \cos(180 - \varphi'_I) \cos \varphi'_{II} - \sin \varphi'_{II} \sin(180 - \varphi'_I)], \end{aligned} \right\} \quad (13a)$$

$$\left. \begin{aligned} -W_{2HF \rightarrow (HF-HF^*)} = U &= e^2 \left(-\frac{1}{r_{14}} - \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{24}} \right) \\ &- \frac{\alpha_{I, \pi.}^*}{2} \left(f_I^2 - \frac{e^2}{r_{12}^{*2}} \right) - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2} \left(f_{II}^2 - \frac{e^2}{r_{34}^2} \right) - \frac{p_I p_{II}}{r_{24}^2} \\ &[2 \cos(180 - \varphi'_I) \cos \varphi'_{II} - \sin(180 - \varphi'_I) \sin \varphi'_{II}] \\ &+ W_{H^+ + F^- \rightarrow HF} - W_{H^+ + F^- \rightarrow HF^*}. \end{aligned} \right\} \quad (13b)$$


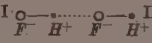
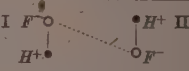
$r_{12}^* = r_{0HF}^*$ ist der veränderte Gleichgewichtsabstand und α_I^* die veränderte Polarisierbarkeit. φ' sind die Winkel der durch f_I und f_{II} induzierten Momente mit der Verbindungslinie $F-F'$ (vgl. Anhang S. 36 u. f.). f_I und f_{II} sind die in F_I^- und F_{II}^- angreifenden resultierenden Felder, die für die einzelnen Konfigurationen jeweils besonders berechnet werden müssen. (Vgl. auch die im Anhang auf S. 37 behandelten speziellen Beispiele einer Parallel- und Antiparallelorientierung.)

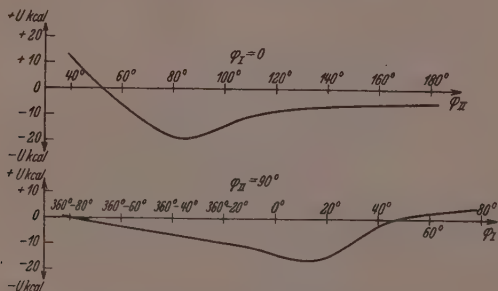
Fall a: $r_{0(HF)\text{frei}} = r_{0(HF)\text{assoz.}} = 0,92 \text{ \AA}^1$. Die für die verschiedenen Winkel φ_I und φ_{II} angestellten Berechnungen ergeben, daß es eine Konfiguration minimaler potentieller Energie gibt, und zwar dort, wo die beiden HF -Moleküle mit ihren Achsen nahezu senkrecht aufeinander stehen ($\varphi_{II} = 83^\circ$). In Abb. 7 sind die bei festgehaltenem Winkel φ_I bzw. φ_{II} für verschiedene Winkel φ_{II} bzw. φ_I nach Gleichung (13) berechneten potentiellen Energien dargestellt.

Für die Konfiguration minimaler potentieller Energie, sowie für die parallele und antiparallele Form erhält man die in Tabelle 6 zusammengestellten Bildungswärmen.

¹⁾ Spektroskopisch gemessen.

Tabelle 6. Bildungswärmen $W_{2HF \rightarrow (HF)_2}$.

	A Potential-Minimum		B Parallel- Orientierung		C Antiparallel- Orientierung	
						
$W_{2HF \rightarrow (HF)_2} \dots$	+ 19		+ 11		+ 5	
COULOMBScher Anteil	+ 13		+ 21		+ 41	
Polarisations- anteil ¹⁾	6		- 10		- 36	
	I	II	I	II	I	II
$p \cdot 10^{18} \dots$	2.44	2.58	2.36	2.36	1.98	2.27
$\beta \dots$	180°	192.5	180	180	180	180
$\Delta\mu \cdot 10^{18} \dots$	0	- 0.3	0.05	0.05	+ 0.4	+ 0.1

Abb. 7. Bildungsenergien $W_{2HF \rightarrow (HF)_2}$ für verschiedene Winkel φ_I bzw. φ_{II} ($r_{0H-F} = 0.92 \text{ \AA}$, $r_{0F-F} = 2.5 \text{ \AA}$).

1. Das elektrostatische Näherungsmodell führt innerhalb der Unsicherheit der Berechnungen der in Tabelle 2 angegebenen Bindungswärmen zu einer richtigen Größenordnung der Bindungsenergie.

2. Der Einfluß der Polarisierung ist sehr bedeutungsvoll. Der COULOMBSche Anteil der Wechselwirkungsenergie nimmt zu von A nach C, dagegen nimmt der Polarisationsanteil in derselben Reihenfolge ab; bei B und C ist die Polarisationsenergie sogar endotherm.

¹⁾ inklus. der Wechselwirkungsenergie der induzierten Momente p_I und p_{II} .

3. Durch die Überlagerung der Feldwirkung aller Ionen wird das am F_I^- bzw. F_{II}^- angreifende polarisierende Feld im $(HF)_2$ -Doppel-molekül ein anderes sein als im freien (HF) -Molekül, in welchem nur ein H^+ polarisierend wirkt. Das hat entsprechend den Überlegungen auf S. 19 [insbesondere Gleichung (8)] zur Folge, daß das Dipol-moment des Fluorwasserstoffmoleküls im assoziierten Zustand ver-ändert sein muß. Es kann sowohl größer als auch kleiner werden, d. h. die Bindung kann polarer oder unpolarer werden.

In Tabelle 6 sind die Unterschiede $\Delta\mu$ der Dipolmomente μ_I und μ_{II} im Vergleich zum Dipolmoment μ_{HF} des freien HF -Moleküls angegeben, und zwar zusammen mit den in F_I^- und F_{II}^- induzierten Momenten, sowie zusammen mit den Winkeln β , die f_I und f_{II} bzw. die induzierten Momente p_I und p_{II} mit der $H-F$ -Valenzrichtung haben. Die resultierenden HF -Bindungsmomente μ_I und μ_{II} im assoziierten Zustand berechnen sich dann nach folgender Beziehung:

$$\begin{aligned} \mu_I &= [\alpha_{\text{eff.}}^2 f_I^2 + e^2 r_{0HF}^2 + 2\alpha_{\text{eff.}} e f_I r_{0HF} \cos \beta_I]^{1/2}, \\ \mu_{II} &= [\alpha_{\text{eff.}}^2 f_{II}^2 + e^2 r_{0HF}^2 + 2\alpha_{\text{eff.}} e f_{II} r_{0HF} \cos \beta_{II}]^{1/2}. \end{aligned} \quad (14)$$

Neben einer Dipolmomentänderung ist eine Änderung der Valenz-schwingungsfrequenz der HF -Bindung (vgl. S. 21 und 28)¹⁾ und eine Änderung des HF -Gleichgewichtsabstandes als Folge der gegen-seitigen Wechselwirkung zu erwarten.

Fall b: Wir berücksichtigen die Möglichkeit, daß mindestens bei einem der beiden zu $(HF)_2$ assoziierten HF -Moleküle der Gleichge-wichtsabstand r_{0H-F} infolge der Assoziation von r_{0H-F} auf r_{0H-F}^* ver-ändert wird. Und zwar ist — wie schon hervorgehoben — eine Ab-standsvergrößerung zu erwarten, anschaulich gesprochen dadurch, daß das H^+ des einen Moleküls vom F^- des anderen Moleküls an-gezogen wird.

Für eine Abstandsvergrößerung spricht auch die beobachtete Frequenzverkleinerung der Valenzschwingungsfrequenz ν_s , die z. B. bei der Assoziation der OH -Gruppe und auch bei den Halogenwasser-stoffen z. B. beim Übergang vom Gaszustand in den flüssigen Zustand beobachtet wird. Nach einer angenäherten Beziehung von BADGER²⁾

¹⁾ Vgl. in einer späteren Abhandlung und Anm. 2. ²⁾ BADGER, J. chem. Physics 3 (1935) 710. Weiter führt eine Beziehung, die berücksichtigt, daß das H_I^- im $(H_I F_I - H_{II} F_{II})$ -Doppel-molekül nicht mehr unter dem Einfluß von F_I^- allein, sondern im Zusatzpotential von H_{II}^+ und F_{II}^- schwingt. Näheres in einer besonderen Abhandlung.

ist nämlich:

$$\frac{dr}{r} = -\frac{1}{3} \frac{dk}{k}, \quad (15)$$

wenn

$$\nu_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

k = Bindungskonstante, r = Gleichgewichtsabstand. Danach entspräche in Annäherung einer Frequenzverschiebung von $\Delta\nu=1\%$ eine Abstandsänderung $r=0.66\%$. Spektroskopische Messungen am assoziierten HF im Vergleich zum freien HF liegen noch keine vor. Dagegen ist aber in zahlreichen Untersuchungen an der OH -Gruppe eine Frequenzverkleinerung z. B. bei den Alkoholen von etwa 3700 \AA nach etwa 3400 \AA festgestellt worden¹⁾. Dieser Frequenzverschiebung entspräche nach (15) eine Gleichgewichtsabstandsänderung von etwa 0.05 \AA . Die Unsicherheit einer solchen Abschätzung ist dabei aber sehr groß (vgl. die Bemerkung in Anm. 2, S. 27).

Tabelle 7 gibt im Falle der HF -Assoziation beispielsweise für eine eventuelle Abstandsvergrößerung eines HF -Moleküls von 0.92 auf 0.95 und auf 0.98 \AA die zugehörigen Energiewerte²⁾.

Tabelle 7.

	$r_{H-F}^* = 0.95 \text{ \AA}$	$r_{H-F}^* = 0.98 \text{ \AA}$
$W_{HF^0} + HF \rightarrow (HF-HF^0) \dots$	26 kcal	32 kcal
$W_{H^+ + F^-} \rightarrow HF^0 \dots$	341 "	331 "
$W_{H^+ + F^-} \rightarrow HF \dots$	352 "	352 "
$W_{HF} \rightarrow (HF^0) \dots$	- 11 "	- 21 "
$W_{2 HF} \rightarrow (HF^0-HF) \dots$	15 "	11 "

Die Tabelle zeigt, daß die Bindungsenergie $W_{2 HF \rightarrow (HF-HF^0)}$ sehr empfindlich von einer Änderung im Bindungszustand bzw. Gleichgewichtsabstand abhängt, und zwar entspricht einer Vergrößerung des Gleichgewichtsabstandes eine Verkleinerung der $HF-HF$ -Bindungsenergie.

Es ist vorläufig nicht möglich, mangels geeigneter spektroskopischer Meßdaten, aus der Valenzschwingungsfrequenzverschiebung die bei der $(HF)_2$ -Übermolekülbildung zu erwartende Abstandsänderung ungefähr abzuschätzen. Auch ist es aus demselben Grund

1) Vergleiche die Literaturangaben Anm. 1, S. 21. 2) Bei der Berechnung der Energiewerte nach (13b) ist zu berücksichtigen, daß $\alpha_{eff.}$ von r_{HF} abhängt. Für $r = 0.95 \cdot 10^{-8}$ ist $\alpha_{eff.}^* = 0.483 \cdot 10^{-24}$, und für $r = 0.98 \cdot 10^{-8}$ ist $\alpha_{eff.}^* = 0.54 \cdot 10^{-24}$.

nicht möglich, nach einer von FOX und MARTIN¹⁾ abgeleiteten Beziehung $W_{H-X} = \frac{h \cdot \omega (1-x)^2}{4x} \approx \frac{h \cdot \nu^2}{4x}$ die Änderung der Bindungsenergie der Bindung $H-X$ bei der Assoziation, also in unserem Falle $W_{HF \rightarrow HF^*}$ aus der spektroskopischen Frequenzverschiebung abzuschätzen und mit den in Tabelle 7 modellmäßig berechneten Werten zu vergleichen. Eine solche Abschätzung wäre aber außerdem nur möglich, wenn der Anharmonizitätsfaktor x bei der Übermolekülbildung unverändert bliebe, denn nur dann ist $\frac{\partial W}{W} = \frac{\partial \nu}{\nu}$. Eine solche Konstanz von x ist aber kaum zu erwarten³⁾. Um daher aus der Beziehung von FOX und MARTIN die Änderung der Bindungsenergie bei der Übermolekülbildung berechnen zu können, ist es notwendig, x sowohl im freien als auch im assoziierten Zustand zu ermitteln, was aber die nur in seltenen Fällen gegebene Möglichkeit zur Bestimmung höherer Schwingungsanregungsfrequenzen sowohl im freien wie auch im assoziierten Zustand voraussetzt.

Das $(HF)_3$ - und $(HF)_n$ -Modell.

Man berechnet für bestimmte Kettenwinkel die Bildungsenergien für alle möglichen Orientierungen der HF -Bindungen zueinander. Grundsätzlich sind solche Berechnungen wieder unter den beiden möglichen Voraussetzungen

a) $r_{0(H-F) \text{ frei}} = r_{0(H-F) \text{ assoz.}}$ und b) $r_{0(H-F) \text{ frei}} \neq r_{0(H-F) \text{ assoz.}}$ durchzuführen; wir betrachten im folgenden nur den Fall a), nachdem über die Auswirkung der Voraussetzung b) auf die Bildungsenergien bereits schon im Zusammenhang mit der $(HF)_2$ -Bildung alles gesagt wurde.

Unter der Voraussetzung beliebiger Winkel φ_I , φ_{II} und φ_{III} der HF -Bindungen zu den $F-F$ -Bindungen und beliebiger Winkel γ der $F-F$ -Bindungen zueinander¹⁾ (vgl. Abb. 8) berechnet sich auf dieselbe

¹⁾ J. J. FOX und A. E. MARTIN, Proc. Roy. Soc. London (A) 162 (1937) 419.

²⁾ ω ist die Schwingungsfrequenz für sehr kleine Verrückungen, x der Anharmonizitätsfaktor und $\nu_n = n\omega[1 - (n+1)x]$ sind die beobachteten Schwingungsfrequenzen.

³⁾ Die einzige bisher mögliche Überprüfung der Änderung von x am Beispiel der innermolekularen Assoziation von cis-trans o-Chlor- und o-Bromphenol ergab in der Tat verschiedene Werte x für die cis-Form (mit innermolekularer Assoziation) und trans-Form, M. M. DAVIES, Trans. Faraday Soc. 32 (1940) 333.

Weise, wie es bei der $(HF)_2$ -Bildung ausgeführt wurde, die Bildungswärme $W_{3HF \rightarrow (HF)_3}$ nach folgender Beziehung (vgl. Fig. 8):

$$W_{3HF \rightarrow (HF)_3} = -U = e^2 \left(-\frac{1}{r_{23}} - \frac{1}{r_{25}} - \frac{1}{r_{14}} - \frac{1}{r_{16}} - \frac{1}{r_{45}} - \frac{1}{r_{36}} \right. \\ \left. + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{35}} + \frac{1}{r_{24}} + \frac{1}{r_{46}} + \frac{1}{r_{15}} + \frac{1}{r_{26}} - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2} (f_1^2 - \frac{e^2}{r_{12}^4}) \right. \\ \left. - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2} (f_2^2 - \frac{e^2}{r_{24}^4}) - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2} (f_3^2 - \frac{e^2}{r_{36}^4}) - U_{P_1 P_2 P_3} \right) \quad (16)$$

Dabei ist $U_{P_1 P_2 P_3}$ die Wechselwirkungsenergie der drei induzierten Momente unter Berücksichtigung der gegenseitigen Orientierung.

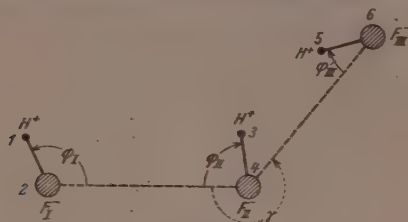


Abb. 8.

1. Die Rechnungen ergeben, daß in der Konstellation minimalster potentieller Energie die HF -Moleküle antiparallel gelagert sind. In Tabelle 8 sind die Energiewerte der antiparallelen Form mit denen zweier anderer charakteristischer Formen zusammengestellt.

Tabelle 8.

	I Antiparallele (stabile) Form	II Parallele Form	III
$W_{3HF \rightarrow (HF)_3}$	- 24	- 7.5	+ 18 kcal
COULOMB-Anteil	+ 39	+ 87.5	+ 86 "
Polarisationsanteil	- 15	- 80	- 68 "
$W_{(HF)_2 + HF \rightarrow (HF)_3}$	+ 5	- 11.5	- 1

2. Aus $W_{3HF \rightarrow (HF)_3} = -24$ kcal und $W_{2HF \rightarrow (HF)_2} = -19$ kcal folgt:
 $W_{HF_2 + HF \rightarrow (HF)_3} = +5$ kcal. Dieser Wert ist in recht guter Über-

einstimmung mit den aus den Dampfdichtemessungen berechneten Werten in Tabelle 2, insbesondere unter Berücksichtigung der relativ großen Ungenauigkeiten sowohl der theoretischen Modellberechnungen als auch der Berechnungen aus den Dampfdichtemessungen.

3. Die beim Übergang von $(HF)_2$ nach $(HF)_3$ frei werdende Energie von 5 kcal bleibt in Übereinstimmung mit den Berechnungen aus den Dampfdichten (Tabelle 2) bei weiterer Kettenverlängerung durch Anlagerung von weiteren HF -Molekülen unabhängig von der Kettenlänge als „wiederholbarer Schritt“ angenähert konstant; allenfalls ist ein sehr allmähliches Abklingen mit steigender Kettenlänge zu erwarten, infolge eines übergeordneten sekundären Effektes, der mit der Energieverteilung innerhalb einer Kette zusammenhängt und durch unser elektrostatisches Näherungsmodell nicht erfaßt wird.

4. Wir berechnen die Wärmetönungen $W_{(HF)_n + HF \rightarrow (HF)_{n+1}}$ auf die Energie pro $HF-HF$ -Bindung um und stellen fest (Tabelle 9), daß im Zwiereinmolekül die $HF-HF$ -Bindung etwas fester ist als im $(HF)_n$ -Molekül.

Tabelle 9.

	$(HF)_2$		$(HF)_n$	
	berechnet aus Dampf- dichten	berechnet aus elektro- statischem Modell	berechnet aus Dampf- dichten	berechnet aus elektro- statischem Modell
Energie pro $HF-HF$ - Bindung in kcal . . .	28 ± 3	19	15 ± 3	12

5. Es ist also — unter Zugrundelegung des elektrostatischen Näherungsmodells — anzunehmen, daß die $(HF)_n$ -Übermolekülketten aus antiparallel gelagerten HF -Molekülen aufgebaut sind. Bemerkenswerterweise bekommt man dann bei dem durch Elektronenbeugungsmessungen festgelegten $F-F$ -Abstand von 2.5 bis 2.58 Å den ebenfalls mit Hilfe von Elektronenbeugungsmessungen ermittelten Kettenwinkel von 135° bis 145° . Wir erhalten somit das folgende Kettenmodell:



6. Der Einfluß der Polarisationsenergie ist wiederum bemerkenswert. Der Polarisationsanteil ist in allen Fällen infolge der Über-

lagerung und teilweisen Kompensation der am F^- angreifenden Felder endotherm im Vergleich zu dem im freien HF , dadurch tritt eine starke Kompensation der durch elektrostatische Anziehung gewonnenen positiven COULOMBSchen Energien ein.

D. Schlußbemerkung.

Es liegt nahe, den Kreis der Betrachtungen über die $HF-HF$ -Bindung hinaus zu erweitern und ganz allgemein nach der Ursache zu fragen, der zufolge gewisse Bindungen $-XH$ des Wasserstoffes, wie z. B. die Bindungen $-OH$, $-NOH$, $-NH_2$ usw., besonders starke Neigungen zur Assoziation — zur Bildung einer „Wasserstoffbrücke“ — mit ihresgleichen und unter Umständen auch mit andersartigen Bindungen zeigen, während in homologen Reihen, z. B. beim Übergang von $-OH$ zu $-SH$ usw., von $-NH$ zu $-PH$ usw., von FH zu ClH usw. die Assoziationsneigung abklingt.

Ohne auf Feinheiten näher eingehen zu wollen — das wird späteren Betrachtungen vorbehalten bleiben — kann doch schon in großen Zügen folgender Zusammenhang festgestellt werden:

Die Abnahme der Neigung zur Übermolekülbildung von HF nach HJ hat im Sinne unserer Näherungsbetrachtungsweise dieselbe Ursache wie die Abnahme der Bildungswärmen $W_{H+Hal} > W_{H+HI}$ bzw. $W_{H+Hal} > W_{H+HI}$ von HF nach HJ . Diese Bildungswärme setzt sich zusammen aus dem COULOMBSchen Beitrag der Anziehung von H^+ und Hal^- und der Polarisationsenergie (vgl. S. 20). Der COULOMBSche Anteil nimmt reziprok mit der ersten, der Polarisationsanteil reziprok mit der vierten Potenz des Abstandes r_{H-Hal} und linear proportional mit der Polarisierbarkeit zu. Dabei ist aber in erster Linie ausschlaggebend der Einfluß des Abstandes $r_{0,HI}$, also des Hal^- -Radius. Daher kommt es, daß trotz Zunahme der Polarisierbarkeit von HF nach HJ der die Bildungswärme $W_{H+Hal} > W_{H+HI}$ verkleinernde Einfluß einer Zunahme von r_{HI} von F^- nach J^- überwiegt. Dasselbe gilt nun auch im Sinne unserer Modellvorstellung für die $HHal-HHal$ -Bindung, die ja näherungsweise durch das Zusammenwirken elektrostatischer und polarisierender Effekte beschrieben werden kann. Der Einfluß des von F^- nach J^- zunehmenden Ionenradius, also auch damit des im selben Sinne zunehmenden Abstandes r_{HI-HI} , übertrifft bei weitem den Einfluß der von F^- nach J^- zunehmenden Polarisierbarkeit. Daher nimmt im Gesamteffekt die Bindungsenergie $HHal-HHal$, d. h. die Neigung zur Assoziation von HF nach HJ , ab.

Gleichermaßen erscheint es verständlich, daß die Neigung zur Assoziation von HF und H_2O nach NH_3 , desgleichen von H_2O nach H_2S und ebenso von NH_3 nach PH_3 abnimmt, entsprechend einer im selben Sinne erfolgenden Zunahme der Ionenradien von F^- nach N^{3-} , von O^{2-} nach S^{2-} , von N^{3-} nach P^{3-} usw. Im selben Sinne nehmen auch *cet. par.* die Bildungswärmen $W_{X+nH \rightarrow XH_n}$ entsprechender Verbindungen XH_n in homologen Reihen ab (vgl. die Zusammenstellung in Tabelle 10).

Tabelle 10.

	HF	HCl	HBr	HJ	H_2O	H_2S	NH_3
$r_{X-} \cdot 10^{+8}$	1'36	1'81	1'95	2'16	1'40	1'84	1'71
$\alpha_{X-} \cdot 10^{+24}$	1'04	3'66	4'77	7'10	3'88	10'2	10?
$W_{H+X \rightarrow HX}$	148	103	87	71	109	86	82
Assoziierte Tendenz . . .	+++	+	—	—	+++	—	++

+++ : starke, ++ : mittelstarke, + : schwache, — : keine Assoziationsneigung im mittleren Temperaturgebiet.

Gehen wir somit zur Erklärung des besonderen Assoziationsverhaltens gewisser XH -Bindungen auf ganz einfache, leicht quantitativ erfaßbare Molekülgrößen, wie innermolekularer bzw. intermolekularer Abstand und Polarisierbarkeit, zurück, so erfassen wir damit natürlich vorerst nur die größten Effekte, denen weitere überlagert sind. Auf weitere Zusammenhänge soll aber an anderer Stelle im Rahmen allgemeiner Betrachtungen über die Wasserstoffbindung ausführlicher eingegangen werden.

Anhang.

(Einige Berechnungen.)

I. Wechselwirkungsenergie zweier Dipole μ_I und μ_{II} in Parallel- und Antiparallelstellung im Abstand r .

Folgende Einflüsse sind maßgebend:

1. Anziehung der Dipole:

$$U_{(1) \rightarrow \rightarrow} = -\frac{2\mu_I\mu_{II}}{r^3}; \quad U_{(1) \leftarrow \leftarrow} = -\frac{\mu_I\mu_{II}}{r^3}.$$

2. Energie zur Erzeugung der induzierten Momente p_I und p_{II} :

$$U_{(2)I} = \frac{\epsilon_I}{2} f_{II}^2 = + \frac{p_I^2}{2\epsilon_I},$$

$$U_{(2)II} = \frac{\epsilon_{II}}{2} f_I^2 = + \frac{p_{II}^2}{2\epsilon_{II}}.$$

3. Anziehung der induzierten Momente durch den permanenten Dipol:

$$U_{(3)I} \rightarrow \rightarrow = -\frac{2\mu_I \cdot p_{II}}{r^3}; \quad U_{(3)I} \leftarrow \leftarrow = -\frac{\mu_I \cdot p_{II}}{r^3}.$$

$$U_{(3)II} \rightarrow \rightarrow = -\frac{2\mu_{II} p_I}{r^3}; \quad U_{(3)II} \leftarrow \leftarrow = -\frac{\mu_{II} p_I}{r^3}.$$

4. Anziehung der induzierten Dipole untereinander:

$$U_{(4)} \rightarrow \rightarrow = -2 \frac{p_I \cdot p_{II}}{r^3}; \quad U_{(4)} \leftarrow \leftarrow = -\frac{p_I \cdot p_{II}}{r^3}.$$

5. Dispersionseffekt:

$$U_{(5)} = -\frac{C}{r^6}.$$

$$C = \frac{3}{2} \frac{\alpha_I \cdot \alpha_{II}}{1/V_{J_I} + 1/V_{J_{II}}} \quad \text{bzw.} \quad C = \frac{3}{2} \frac{\alpha_I \cdot \alpha_{II}}{1/V_{J_{0I}} + 1/V_{J_{0II}}} \quad (\text{nach LONDON}).$$

$$C = \frac{3}{2} \frac{\alpha_I \cdot \alpha_{II}}{\frac{\alpha_I^{1/2}}{n_I^{1/2}} + \frac{\alpha_{II}^{1/2}}{n_{II}^{1/2}}} \quad (\text{nach SLATER}).$$

V_J ist die Ionisierungsenergie. V_{J_0} ist die Energie, die der in der Dispersionsgleichung auftretenden Hauptfrequenz entspricht. n ist die Zahl der Elektronen in der äußeren Schale.

6. Bornsches Abstoßungspotential:

$$U_{(6)} = +\frac{B}{r^9}.$$

B ist die Bornsche Abstoßungskonstante.

Gesamtenergie.

Unter Voraussetzung gleichartiger Moleküle folgt für die gesamte Wechselwirkungsenergie:

$$U_{\rightarrow \rightarrow} = -\frac{2(\mu + p)^2}{r^6} + \frac{p^2}{\alpha} - \frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^9}, \quad (17a)$$

$$U_{\leftarrow \leftarrow} = -\frac{(\mu + p)^2}{r^6} + \frac{p^2}{\alpha} - \frac{C}{r^6} + \frac{B}{r^9}. \quad (17b)$$

Da $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0$ und $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{r=r_0} = 0^1$, so folgt:

$$\left(\frac{B}{r^9}\right)_{\rightarrow \rightarrow} = \frac{2}{3} \frac{(\mu + p)^2}{r^3} + \frac{2}{3} \frac{C}{r^6} \quad \text{und} \quad \left(\frac{B}{r^9}\right)_{\leftarrow \leftarrow} = \frac{1}{3} \frac{(\mu + p)^2}{r^3} + \frac{2}{3} \frac{C}{r^6},$$

$$p_{\rightarrow \rightarrow} = \frac{4\mu\alpha}{2r^3 - 4\alpha}; \quad p_{\leftarrow \leftarrow} = \frac{\mu \cdot \alpha}{r^3 - \alpha},$$

und schließlich daher:

$$U_{\rightarrow \rightarrow} = -\frac{4}{3} \mu^2 \frac{(r^3 - \alpha)}{(r^3 - 2\alpha)^2} - \frac{1}{3} \frac{C}{r^6}, \quad (18a)$$

$$U_{\leftarrow \leftarrow} = -\frac{1}{3} \mu^2 \frac{(2r^3 - 3\alpha)}{(r^3 - \alpha)^2} - \frac{1}{3} \frac{C}{r^6}. \quad (18b)$$

¹⁾ r_0 = Gleichgewichtsabstand.

Ist der Abstand der Dipole r_0 vergleichbar mit dem Abstand der Ladungsschwerpunkte $r_{e^+ - e^-}$, so gelten die Formeln (18a) und (18b) nicht mehr genau, sondern es muß das Potential $U = \sum_i \frac{e_i^2}{r_i}$ aller Ladungen einzeln berechnet werden. Für $r_0 = 2r_{e^+ - e^-}$ ist der Fehler, falls man nach (18a) und (18b) rechnen würde, 33 %, aber schon wenn $r_0 = 5r_{e^+ - e^-}$, ist der Fehler nur noch 4 %.

II. Die Bindungsenergie zwischen H und F in HF auf Grund eines elektrostatischen Modells¹⁾.

HF wird aus H^+ und F^- aufgebaut gedacht: $r_{F^-} = 1.33 \text{ \AA}$, $r_{0H-F} = 0.92 \text{ \AA}$, $\alpha_{F^-} = 1.04 \cdot 10^{-24}$, $\alpha_{F^- \text{ eff.}} = 0.43 \cdot 10^{-24}$. Bei Annäherung von H^+ an F^- soll sich α beim Abstand r_{F^-} quasi sprunghaft von α_{F^-} auf $\alpha_{F^- \text{ eff.}}$ ändern²⁾. Die gesamte Wechselwirkungsenergie setzt sich aus folgenden Beträgen zusammen:

1. COULOMBSche Anziehung: $-\frac{e^2}{r_{H-F}}$.

2. Abstoßungspotential: $+\frac{B}{r_{HF}^5}$.

3. Polarisationsanteil:

a) Polarisationsenergie bei Annäherung von H^+ von ∞ auf r_{F^-} :

$$\int_{\infty}^{r_{F^-}} \alpha \cdot f df = 2e^2 \alpha_{F^-} \int_{\infty}^{r_{F^-}} \frac{dr}{r^5},$$

da $f = \frac{e}{r^2}$ also $df = -\frac{2e^2}{r^3} dr$ ist.

b) Polarisationsenergie bei Annäherung von H^+ von r_{F^-} auf den Gleichgewichtsabstand $r_{0H-F} = 0.92 \text{ \AA}$:

$$\int_{r_{F^-}}^{r_{0H-F}} \alpha_{\text{eff.}} f df = 2e^2 \alpha_{\text{eff.}} \int_{r_{F^-}}^{r_{0H-F}} \frac{dr}{r^5}.$$

$$\begin{aligned} U = -W_{H^+ + F^- \rightarrow HHal} &= -\frac{e^2}{r_{0HF}} + \frac{B}{r_{0HF}^5} + 2e^2 \alpha_{F^-} \int_{\infty}^{r_{F^-}} \frac{dr}{r^5} + 2e^2 \alpha_{\text{eff.}} \int_{r_{F^-}}^{r_{0H-F}} \frac{dr}{r^5} \\ &= -\frac{e^2}{r_{0HF}} + \frac{B}{r_{0HF}^5} - \frac{e^2 \alpha_{\text{eff.}}}{2r_{0HF}^4} - \frac{e^2 (\alpha_{F^-} - \alpha_{\text{eff.}})}{2r_{F^-}^4}. \end{aligned}$$

Da im Gleichgewichtszustand $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_{0HF}} = 0$ ist, so folgt:

$$\frac{B}{r^5} = \frac{1}{5} \frac{e^2}{r_{0HF}} + \frac{4}{5} \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2} \frac{e^2}{r_{0HF}^4},$$

¹⁾ M. BORN und W. HEISENBERG, loc. cit. (siehe S. 17). ²⁾ Vgl. S. 20, Anm. 1.

also:

$$U = -\frac{4}{5} \frac{e^2}{r_{0HF}} - \frac{1}{5} \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2} \frac{e^2}{r_{0HF}^4} - \frac{e^2(\alpha - \alpha_{\text{eff.}})}{2r_F^4}. \quad (19)$$

Wie auf S. 20 ausgeführt wurde, kann man statt der Gleichung (19) auch ebensogut die weniger detaillierte Gleichung:

$$U = -W_{H^+ + F^- \rightarrow HF} = -\frac{e^2}{r_{0HF}} + \frac{B}{r_{0HF}^n} - \frac{\alpha_{\text{eff.}} e^2}{2r_{0HF}^4} \quad (20)$$

verwenden, bei der nur mit einer mittleren effektiven Polarisierbarkeit $\alpha_{\text{eff.}} = 0.43 \cdot 10^{-24}$ gerechnet wird. Gleichung (20) stellt mit $n=7$ eine durchaus befriedigende Annäherung dar (vgl. Tabelle 4, S. 21).

III. Die Bindungsenergien zwischen zwei HF-Molekülen im (HF)-Doppelmolekül vom Standpunkt eines elektrostatischen Modells.

Wir denken uns ein (HF)₂-Doppelmolekül durch Zusammenlagerung von zwei H⁺ und zwei F⁻ entstanden.

Für eine beliebige Konstellation der HF-Moleküle zueinander (vgl. Abb. 6) berechnen sich unter Berücksichtigung von Gleichung (20) die einzelnen Energieanteile folgendermaßen:

1. COULOMBSche Anziehung: $-\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{34}} - \frac{e^2}{r_{14}} - \frac{e^2}{r_{23}} + \frac{e^2}{r_{13}} + \frac{e^2}{r_{24}}$.
2. Abstoßungspotential: $\frac{B}{r_{12}^7} + \frac{B}{r_{34}^7}$. Die außerdem noch auftretenden Anteile $\frac{B}{r_{14}^7} + \frac{B}{r_{23}^7}$ sind 10^2 bis 10^3 mal kleiner und daher vernachlässigbar.

c) Die Polarisationsenergien: $-\frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2} f_I^2 - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2} f_{II}^2$. f_I und f_{II} sind die resultierenden, in F_I^- und F_{II}^- angreifenden Felder, erzeugt durch $H_{(1)}$, $H_{(3)}^-$ und $F_{(4)}^-$ einerseits bzw. $H_{(3)}^+$, $H_{(1)}^+$ und $F_{(2)}^-$ andererseits.

d) Wechselwirkung der in F_I^- und F_{II}^- induzierten Dipole $p_I = \alpha \cdot f_I$ und $p_{II} = \alpha \cdot f_{II}$:

$$\frac{p_I \cdot p_{II}}{r_{24}^3} [2 \cos(180 - \varphi'_I) \cos \varphi'_{II} - \sin(180 - \varphi'_I) \sin \varphi'_{II}]$$

(über φ' vgl. S. 25).

Insgesamt ist also der Energiegewinn beim Zusammenführen von $2H^+$ und $2F^-$ auf die Gleichgewichtsabstände

$$-W_{2H^+ + 2F^- \rightarrow (HF)_2} = U = -e^2 \left\{ \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{34}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} - \frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{24}} \right\} + \frac{B}{r_{12}^7} + \frac{B}{r_{34}^7} - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2} [f_I^2 + f_{II}^2] - \frac{p_I \cdot p_{II}}{r_{24}^3} [2 \cos(180 - \varphi'_I) \cos \varphi'_{II} - \sin(180 - \varphi'_I) \sin \varphi'_{II}]. \quad (21)$$

Der Energiegewinn $U_{2HF \rightarrow (HF)_2}$ beim Zusammenführen von zwei (HF) -Molekülen auf den Gleichgewichtsabstand ist dann nach Gleichung (20), (21) und (11) unter Berücksichtigung von Abb. 6:

$$\left. \begin{aligned} & -(W_{2HF} + 2F^- \rightarrow (HF)_2 - 2W_{HF} + F^- \rightarrow HF) \\ & = U_{2HF \rightarrow (HF)_2} = -e^2 \left[\frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} - \frac{1}{r_{13}} - \frac{1}{r_{24}} \right] \\ & - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2} \left(f_I^2 - \frac{e^2}{r_{12}^4} \right) - \frac{\alpha_{\text{eff.}}}{2} \left(f_{II}^2 - \frac{e^2}{r_{34}^4} \right) - \frac{p_I p_{II}}{r_{24}^3} \\ & [2 \cos(180 - \varphi'_I) \cos \varphi'_{II} - \sin(180 - \varphi'_I) \sin \varphi'_{II}] \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Die Felder f_I und f_{II} müssen für die jeweilige Konfiguration gesondert berechnet werden. So bekommt man beispielsweise für den Fall einer Parallel- bzw. Antiparallelorientierung (vgl. Tabelle 6, S. 26) folgende Beziehungen.

Parallelorientierung:

$$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \\ H^+ \quad F^- \quad H^+ \quad F^- \\ \xrightarrow{\quad} \end{array}$$

$$f_I = \frac{e}{r_{12}^2} + \frac{e}{r_{34}^2} - \frac{e}{r_{23}^2} \quad \text{und} \quad f_{II} = \frac{e}{r_{34}^2} + \frac{e}{r_{14}^2} - \frac{e}{r_{24}^2}.$$

Daher ist:

$$\left. \begin{aligned} & -W_{2HF \rightarrow (HF)_2} = U_{2HF \rightarrow (HF)_2} = -e^2 \left(\frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} - \frac{2}{r_{34}} \right) \\ & - \frac{\alpha_{\text{eff.}} e^2}{2} \left[\left(\frac{1}{r_{12}^2} + \frac{1}{r_{34}^2} - \frac{1}{r_{23}^2} \right)^2 - \frac{1}{r_{12}^4} \right] \\ & - \frac{\alpha_{\text{eff.}} e^2}{2} \left[\left(\frac{1}{r_{34}^2} + \frac{1}{r_{14}^2} - \frac{1}{r_{24}^2} \right)^2 - \frac{1}{r_{34}^4} \right] \\ & - \frac{2\alpha_{\text{eff.}}^2 e^2}{r_{24}^3} \left[\frac{1}{r_{12}^2} + \frac{1}{r_{34}^2} - \frac{1}{r_{23}^2} \right] \left[\frac{1}{r_{34}^2} + \frac{1}{r_{14}^2} - \frac{1}{r_{24}^2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

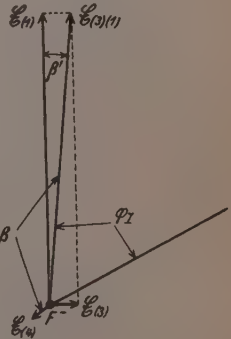
Antiparallellagerung:

$f_{I(1)}$, $f_{I(3)}$ und $f_{I(4)}$ sind die von (1), (2) und (3) in I wirkenden Felder. $f_{I(1)(3)}$ ist das resultierende von (1) und (3) erzeugte Feld von $f_{I(1)}$ und $f_{I(3)}$. Unter Beachtung von Abb. 9 ist:

$$\begin{aligned} f_I &= f_{II} = \left[\frac{e^2}{r_{24}^4} + \frac{e^2}{r_{12}^4 r_{23}^4} (r_{23}^4 + r_{12}^4) + 2 \frac{e^2}{r_{24}^2 \cdot r_{12}^2} \cos \beta \right]^{1/2} \\ &= \left[\frac{e^2}{r_{24}^4} + \frac{e^2}{r_{34}^4 r_{14}^4} (r_{14}^4 + r_{34}^4) + 2 \frac{e^2}{r_{24}^2 \cdot r_{34}^2} \cos \beta \right]^{1/2}. \end{aligned}$$

Berücksichtigt man, daß $r_{12}^4 \ll r_{23}^4$ ist, und daß

$$\beta = [(180^\circ - \varphi_I) + \beta'] \approx (180^\circ - \varphi_I),$$



¹⁾ In Abb. 9 ist statt f \mathcal{E} gesetzt worden.

so erhält man:

$$\begin{aligned}
 f_{\text{I}} &= e \left[\frac{1}{r_{24}^4} + \frac{1}{r_{12}^4} + \frac{1}{r_{23}^4} - \frac{2}{r_{23} \cdot r_{24}^2 \cdot r_{12}} \right]^{1/2} \\
 &= f_{\text{II}} = e \left[\frac{1}{r_{24}^4} + \frac{1}{r_{34}^4} + \frac{1}{r_{14}^4} - \frac{2}{r_{14} r_{24}^2 r_{34}} \right]^{1/2} \\
 \bar{U}_{2HF \rightarrow (HF)_2} &= -e^2 \left[\frac{2}{r_{23}^2} - \frac{2}{r_{24}^2} + \alpha \left(\frac{1}{r_{24}^4} + \frac{1}{r_{13}^4} - \frac{2}{r_{13}^2 \cdot r_{23} \cdot r_{14}^2} \right) \right] \\
 &\quad + \frac{\alpha^2 e^2}{r_{12}^4 \cdot r_{34}^2} \left[3 \left(\frac{r_{12}}{r_{34}} \right)^2 - 1 \right].
 \end{aligned} \tag{24}$$

Würzburg, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemischen Instituts.

Zwischenmolekulare Kräfte und Diamagnetismus organischer Moleküle.

Von

Friedrich v. Rautenfeld und Erwin Steurer.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 25. 8. 41.)

Magnetische Messungen an flüssigen Mischungen von Alkoholen, Ketonen, Äthern und Säuren mit polaren und unpolaren Flüssigkeiten zeigen, daß zwischenmolekulare Kräfte die Suszeptibilität der Alkohol-, Keton- und Säure-Einfachmoleküle erhöhen oder erniedrigen. Daraus ergeben sich Schlüsse auf die Wirkungsweise dieser Kräfte.

1. Einleitung.

Der Diamagnetismus eines Stoffes ist abhängig von der Zahl und dem Energiezustand der in den Atomen oder Molekülen des Stoffes vorhandenen Elektronen. Jede Änderung im Energie- und Verteilungszustand der Elektronen durch innermolekulare oder zwischenmolekulare Kräfte führt daher zu Änderungen im magnetischen Verhalten der Atome und Moleküle. Experimentell ließen sich starke Änderungen durch innermolekulare Kräfte nachweisen an Stoffen mit Doppel- und Dreifach-Kohlenstoffbindungen, mit Kohlenstoff-Halogenbindungen, mit aromatischen Bindungen und mit anderen leicht polarisierbaren Atomgruppen¹⁾. Auch zwischenmolekulare Kräfte sollten zu Änderungen im Elektronenzustand der Moleküle und damit zu einer Änderung der Suszeptibilität führen. Es ist jedoch zu erwarten, daß die Größe dieser Beeinflussung infolge der Kleinheit der zwischenmolekularen Kräfte (ZMK) geringer und daher experimentell schwer faßbar ist. Die bei bisherigen Untersuchungen gefundene Beeinflussung des Diamagnetismus organischer Moleküle durch ZMK, die z. B. bei Gemischen diamagnetischer Flüssigkeiten erkennbar wird an der Erhöhung oder Erniedrigung der gemessenen Suszeptibilität gegenüber der additiv aus den Komponenten errechneten, lag daher im allgemeinen nur wenig außerhalb der Meßfehler.

¹⁾ Die Berechnung der Molekularsuszeptibilität eines organischen Stoffes nach PASCAL berücksichtigt daher außer den Atominkrementen noch spezielle konstitutive Zusatzglieder. — Durch normale Hauptvalenzbindungen wird der nach der Quantenmechanik berechnete Diamagnetismus der freien Atome herabgesetzt. Siehe F. W. GRAY und J. H. CRUICKSHANK, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 1941.

Tabelle 1.

Diamagnetische Messungen am Stoffpaar Aceton—Chloroform.

Nr.	Prozentuale Abweichung	Meßfehler in %	Meßmethode	Folgerungen der Autoren	Autoren
1	merkliche Abweichung	—	?	Die Suszeptibilität binärer Gemische ist meist keine additive Größe.	N. TRIFONOW, Ann. Inst. Anal. Physico Chem. Leningrad 3 (1926) 434; Chem. Zbl. 1927, I, 2635.
2	paramagnetisch	sehr groß	Zylinder-methode nach GOUY.		V. C. G. TREW und J. F. SPENCER, Proc. Roy. Soc. (A) 131 (1931) 204.
3	$\infty 5$	—	Zylinder-methode nach GOUY.		J. F. SPENCER und V. C. G. TREW, Nature 129 (1932) 95.
4	4	—	Zylinder-methode nach GOUY.	Kleine Abweichungen von der Additivität bei den meisten Mischungen von organisch. Flüssigkeiten.	J. F. SPENCER und V. C. G. TREW, Nature 138 (1936) 974.
5	3	$1/2$	Steighöhen-methode nach QUINCKE.	Molekülassoziation in Flüssigkeiten kann das diamagnetische Verhalten schwach beeinflussen.	S. P. RANGANADHAM, Nature 127 (1931) 975.
6	$\infty 2$	—	Steighöhen-methode nach QUINCKE und WEISSsche Bifilarwaage.	Im wesentlichen keine Änderung der Suszeptibilität beim Mischen organischer Substanzen.	H. BUCHNER, Nature 128 (1931) 301; Z. f. Phys. 72 (1931) 344.
7	0	$1/2$	CURIE-CHÉNEVEAU-Waage.		S. RAMACHANDRA RAO und G. SIVARAMAKRISHNAN, Nature 127 (1931) 975.
8	0	$1/2$ (?)	Steighöhen-methode nach QUINCKE.	Bei organischen Flüssigkeitsgemischen tritt keine Abweichung vom additiven Gesetz auf, solange keine Änderung der chemischen Bindung eines C-Atoms erfolgt.	S. RAMACHANDRA RAO und P. S. VARADACHARI, Proc. Indian Acad. Sci. 1 (A) 77 (1934); Chem. Zbl. 1935, I, 2799.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Prozentuale Abweichung	Meßfehler in %	Meßmethode	Folgerungen der Autoren	Autoren
9	3—4		CURIE-CHÉNEVEAU-Waage.	Geringe, aber deutlich ausgeprägte Abweichungen bei binären Gemischen diamagnetischer Substanzen.	J. FARQUHARSON, Nature 129 (1932) 25.
10	0	1 (?)			B. CABRERA und A. MADINAVEITIA, An. Soc. Española Física Quím. 30 (1932) 528; Chem. Zbl. 1932, II, 2433.
11	3	± 1	Zylinder-methode nach SIBAIYA und VENKATARAMIAH.	Aus der Maximalabweichung von 3% bei äquimolekularer Zusammensetzung wird auf das Vorliegen einer Verbindung geschlossen.	L. SIBAIYA und H. S. VENKATARAMIAH, Current Sci. 1 (1932) 12; Chem. Zbl. 1933, I, 912.
12	3	1	Zylinder-methode nach SIBAIYA und VENKATARAMIAH.	Die Abweichungen der Mischungen Aceton—Chloroform bis zu maximal 3% müssen anders als durch die elektrische Dipolnatur der beiden Partner erklärt werden.	C. SALCEANU und D. GHEORGHIU, Bull. Soc. roum. Phys. 36 77; Chem. Zbl. 1936, I, 4285.
13	2·5—3	$\frac{1}{2}$	Steighöhen-methode nach QUINCKE.	Moleküle mit starken zwischenmolekularen Kräften beeinflussen ihr diamagnetisches Verhalten.	F. v. RAUTENFELD u. E. STEURER, vorliegende Arbeit.

In Tabelle 1 sind als Beispiel die Ergebnisse magnetischer Messungen am Stoffpaar Aceton—Chloroform wiedergegeben, die eine Beurteilung gestatten, mit welcher Sicherheit sich aus solchen Messungen Schlüsse auf die Wirksamkeit von ZMK ziehen lassen. Die besonders große Zahl von Untersuchungen an Aceton—Chloroform wurde veranlaßt durch einen von TREW und SPENCER gefundenen scheinbaren Paramagnetismus dieses Systems (Tabelle 1, Nr. 2), dessen Auffindung aber, wie diese Autoren später auch selbst feststellten,

auf einem Meßfehler beruhte. Man ersieht aus Tabelle 1, daß die Abweichung von der berechneten Mischungssuszeptibilität bei Aceton—Chloroform von einer größeren Anzahl von Autoren zu etwa 3% angegeben wird (Nr. 4, 5, 6, 9, 11 bis 13), während andere Autoren (Nr. 7, 8, 10) bei scheinbar gleicher Meßgenauigkeit ($\frac{1}{2}$ bis 1%) eine strenge Additivität im magnetischen Verhalten finden und daraus im Zusammenhang mit Messungen an anderen Gemischen schließen, daß der Diamagnetismus durch ZMK nicht verändert wird. Es läßt sich schwer beurteilen, worauf die Unterschiede der Meßergebnisse zurückzuführen sind (wenn man absieht von den stark abweichenden Ergebnissen von SPENCER und TREW (Nr. 2 und 3)); uns scheint jedoch, nach Berücksichtigung der eigenen Messungen, in der Tat eine Erhöhung des Diamagnetismus um etwa 3% vorzuliegen.

Das Beispiel zeigt deutlich, wie verhältnismäßig unempfindlich die Suszeptibilität gegenüber den ZMK ist. Die Untersuchung des Zusammenhanges von ZMK und Suszeptibilität ist daher nur aussichtsreich bei Systemen mit großen ZMK; hier ist sie wertvoll zur Beantwortung der Frage, ob und inwieweit Bindungskräfte eine Rolle spielen, welche den Elektronenzustand der Moleküle verändern, wie z. B. Induktionskräfte oder Effekte, die nicht durch eine Dipolwirkung allein bedingt sind, wie es z. B. bei der sogenannten „Wasserstoffbindung“ zu sein scheint.

Zur Klärung dieser Fragen wurden Messungen vorgenommen an einfachen flüssigen Mischungen besonders der Alkohole, Ketone und Säuren mit Hexan, Benzol, Dioxan, Chloroform und Wasser, wobei insbesondere bei den Alkoholen und Säuren aus Messungen z. B. der Dichte, Mischungswärme, Gefrierpunktserniedrigung und Orientierungspolarisation die Wirksamkeit starker ZMK bekannt war¹⁾.

2. Meßmethode.

Zur Messung wurde die QUINCKESche Steighöhenmethode verwendet. Als Bezugsstoff zur Errechnung der Suszeptibilität diente

¹⁾ Da man bei den bisherigen magnetischen Messungen vielfach die absolute Größe des Dipolmomentes als maßgeblich für die Stärke der Wechselwirkung erachtete, wurden oft Stoffe mit großem Dipolmoment untersucht in der Hoffnung, bei solchen Stoffen besonders ausgeprägte Änderungen des Diamagnetismus zu erhalten. Es sei vermerkt, daß das Vorhandensein eines großen Dipolmomentes allein noch keinen eindeutigen Schluß auf die Energieverhältnisse in der Flüssigkeit zuläßt. Vgl. Zusammenfassendes bei G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Stuttgart: Enke 1937.

Leitfähigkeitswasser, dessen Grammsuszeptibilität bei 20° C zu $\chi_g = -0.720 \cdot 10^{-6}$ angenommen wird¹⁾. Als indifferentes Gas über der Flüssigkeit wurde sauerstofffreier Stickstoff benutzt, dessen Grammsuszeptibilität vernachlässigt werden kann. Die Erniedrigung der Steighöhe in der 1.49 mm weiten Kapillare — das ganze Meßgefäß war aus Jenaer Geräteglas hergestellt — ergab sich für Wasser bei 20° in einem Magnetfeld von maximal etwa 15000 Gauß zu 0.824 mm; sie wurde im Fernrohr mit Okularskala bei 25facher Vergrößerung auf $\frac{1}{250}$ mm genau beobachtet. Die Kapillare war von einem Wassermantel umgeben, der in Verbindung mit einem Höppler-Thermostaten die Meßtemperatur (20°) genau einzustellen gestattete. Der Magnet²⁾ besaß Wasserkühlung der Polschuhe und wurde stets nur für wenige Sekunden mit 5 A bei 1 mm Wicklungsdrahtstärke belastet; dabei blieb die Temperatur des Kühlwassers und der Spulenabdeckung konstant. Der Abstand der Polschuhe konnte durch zwei vor bzw. hinter der Kapillare eingesetzte Messingklötze festgelegt werden und war bei Neueinstellung des Polabstandes genau reproduzierbar. Der Flüssigkeitsmeniskus wurde stets so eingestellt, daß sich beim Einschalten des Feldes die größte Verschiebung ergab; er stand dabei ohne Feld etwa um ein Drittel der Gesamtverschiebung über der Feldmitte und mit Feld etwa um zwei Drittel darunter, dabei natürlich stets im homogenen Feldgebiet.

Der wahrscheinliche Meßfehler betrug etwa $\frac{1}{2}\%$ der Steighöhenänderung. — Die Nachreinigung der reinsten von Merck und Schering bezogenen Flüssigkeiten geschah, soweit notwendig, nach den üblichen Methoden.

3. Ergebnisse.

In Tabelle 2 sind die Grammsuszeptibilitäten der verwendeten reinen Flüssigkeiten zusammengestellt. Tabelle 3 enthält die maximalen Abweichungen $\Delta\chi_{\max}$ der gemessenen Grammsuszeptibilitäten der Mischungen von den nach der Mischungsregel Gleichung (1) errechneten idealen Werten $\chi_{g_{12}}$ ³⁾.

$$(m_1 + m_2)\chi_{g_{12}} = m_1\chi_{g_1} + m_2\chi_{g_2} \quad (1)$$

¹⁾ W. KLEMM, Magnetochemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1936. S. 46. ²⁾ Hergestellt von Mechanikermeister Kügl in Würzburg.

³⁾ Sollen Abweichungen von der Volumenssuszeptibilität χ_v angegeben werden, so wird die Auswertung der entsprechenden Mischungsregel erheblich komplizierter, da außer den Dichten der Ausgangsstoffe noch die Dichte der Mischung zu berücksichtigen ist, die sich insbesondere bei den Mischungen mit den Alkoholen nicht additiv aus den Einzelkomponenten zusammensetzt.

In der Gleichung bedeuten m_1 und m_2 die Gewichtsteile der Komponenten und χ_{g_1} und χ_{g_2} die zugehörigen Grammsuszeptibilitäten. In den Abb. 1 bis 3 ist der Gesamtverlauf des Diamagnetismus für die vermessenen Stoffpaare dargestellt, wobei in zwei Fällen — bei Methylacetat—Dioxan und Essigsäure—Dioxan (Abb. 2) — als Beispiel zur Beurteilung der Meßgenauigkeit die einzelnen Meßpunkte eingezeichnet sind. Die in den Abbildungen eingezeichneten Geraden geben die idealen, nach der Mischungsregel Gleichung (1) berechenbaren Suszeptibilitätswerte der Mischungen wieder.

Tabelle 2.

Grammsuszeptibilität χ_g der verwendeten reinen Stoffe bei 20° C.

Stoff	$-\chi_g \cdot 10^6$	Stoff	$-\chi_g \cdot 10^6$
Methanol.....	0'664	Methylacetat ..	0'576
Äthanol.....	0'734	Äthylacetat ...	0'611
n-Propanol ..	0'755	n-Propylacetat.	0'642
Aceton.....	0'569	n-Hexan	0'856 (839)
Diäthyläther .	0'758	Benzol	0'699
Ameisensäure.	0'428	Dioxan	0'595
Essigsäure....	0'534	Chloroform....	0'493

1. Alkohole: In sämtlichen Alkoholmischungen mit Hexan (Abb. 2 und 3), Benzol (Abb. 1) und Wasser (Abb. 1) ist die gemessene diamagnetische Suszeptibilität ihrem Absolutwert nach größer als die nach der Gleichung (1) errechnete, und zwar liegt die größte Abweichung bei den Mischungen von Alkohol—Benzol und Alkohol—Hexan zwischen 10 und 30 Gew.-% Alkohol (Tabelle 3, Nr. 1, 2, 4, 5, 9), dagegen ist die Abweichung bei Alkohol—Wasser-Mischungen mehr über ein größeres Konzentrationsgebiet des Alkohols (20 bis 70 %) (Tabelle 3, Nr. 3, 8) verteilt. Da in diesen Konzentrationsgebieten, wie aus anderen Messungen bekannt ist¹⁾, der Zerfall der Übermoleküle niederer Zähligkeit merklich wird, so kann die Zunahme des Diamagnetismus der Dissoziation der Alkoholübermoleküle zugeschrieben werden.

Damit wäre gezeigt, daß bei der Assoziation der Alkoholmoleküle unter sich und mit Wasser ein Wechselwirkungsmechanismus besonderer Art wirksam ist, demzufolge eine stärkere, auf den Dia-

¹⁾ Siehe K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 237 und weitere Arbeiten von K. L. WOLF und Schülern in der Z. physik. Chem. (B); außerdem neuestens J. KREUZER und R. MECKE, Z. physik. Chem. (B) 49 (1941) 309.

magnetismus sich auswirkende Energieveränderung der Bindungselektronen stattfindet, als es bei reiner Dipolanziehung zu erwarten ist.

Tabelle 3. Maximale Abweichung $\Delta\chi_{\max}$ der experimentellen Suszeptibilität flüssiger Mischungen von der theoretischen Mischungssuszeptibilität¹⁾.

Nr.	Stoffpaar	$-\Delta\chi_{\max} \cdot 10^9$	Konzentrationsbereich für $\Delta\chi_{\max}$ in Gewichtsproz. der 1. Flüssigkeit
1	Methanol—Hexan.....	10	60 ²⁾
2	Methanol—Benzol	6	20—40
3	Methanol—Wasser	4	30—70
4	Äthanol—Hexan.....	9	15—35
5	Äthanol—Benzol	6	15—25
6	Äthanol—Dioxan	< 2 ¹⁾	—
7	Äthanol—Chloroform.....	< 2	—
8	Äthanol—Wasser	7	20—60
9	n-Propanol—Hexan	8	10—20
10	Aceton—Hexan.....	4	15—30
11	Aceton—Benzol	< 2	—
12	Aceton—Chloroform.....	11	30—60
13	Aceton—Wasser	9	50—80
14	Diäthyläther—Hexan	< 2	—
15	Diäthyläther—Chloroform ..	< 2	—
16	Ameisensäure—Dioxan	—6	~ 20—80
17	Ameisensäure—Wasser.....	—10	60—80
18	Essigsäure—Hexan.....	< 2	—
19	Essigsäure—Benzol	< 2	—
20	Essigsäure—Dioxan	—8	50—75
21	Essigsäure—Wasser	—12	50—80
22	Methylacetat—Dioxan	< 2	—
23	Benzol—Hexan.....	< 2	—
24	Dioxan—Hexan	< 2	—
25	Chloroform—Hexan	< 2	—

2. Ketone und Äther: Erwartungsgemäß zeigen Aceton und Diäthyläther bei Mischung mit Hexan und Benzol keine merkliche Abweichung von den berechneten Werten (Tabelle 3, Nr. 10, 11, 14). Aceton und Äther bilden nur wenige oder nur locker gebundene Über-

¹⁾ Der Meßfehler beträgt überall $2-3 \cdot 10^{-9}$. ²⁾ Eine Abweichung unterhalb 60% ist infolge der Mischungslücke nicht faßbar.

moleküle, deren Zerfall magnetisch nicht feststellbar ist¹⁾. Im Gegensatz hierzu zeigt die Mischung Aceton—Chloroform (Tabelle 3, Nr. 12; Abb. 1) eine große Abweichung. Da Chloroform selbst keinen Beitrag zu den abweichenden Werten liefert, wie aus den kleinen $\Delta\chi$ -Werten bei Chloroform—Hexan hervorgeht (Tabelle 3, Nr. 25) ist die beobachtete Erhöhung des Absolutwertes des Diamagnetismus ausschließlich auf die Wechselwirkung zwischen ungleichen Molekülen beider

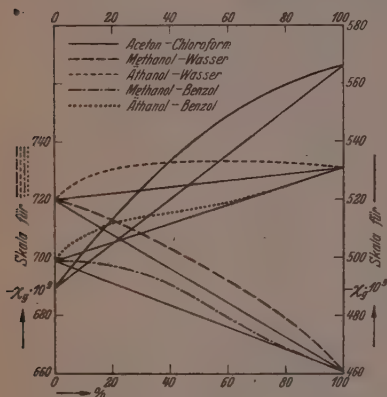


Abb. 1. Grammsuszeptibilität χ_g in Abhängigkeit von der Mischungskonzentration (in Gewichtsprozent der ersten Flüssigkeit) für Aceton—Chloroform (χ_g -Skala rechts), Methanol—Wasser, Äthanol—Wasser, Methanol—Benzol und Äthanol—Benzol (χ_g -Skala links).

Nr. 16, 17, 20, 21; Abb. 2 und 3). Diese starke Verkleinerung wird bedingt durch den Zerfall der Säuredoppelmoleküle, der nach kryoskopischen Messungen nur in Dioxan und Wasser eintritt, während in Hexan und Benzol, wo man magnetisch ideales Verhalten findet, noch bis zu so geringen Säurekonzentrationen, bis zu denen Suszeptibilitäts-

Partner zurückzuführen²⁾. Hier treten offenbar Molekülverbindungen des Ketons mit Chloroform mit einem vorläufig noch nicht übersehbaren Bindungsmechanismus (mit ebenfalls stärkerer Beeinflussung der Elektronensymmetrie) auf.

3. Säuren: Bei den verwendeten organischen Säuren findet sich in Mischungen mit Hexan und Benzol ideales Verhalten (Tabelle 3, Nr. 18, 19), dagegen mit Dioxan und Wasser im Gegensatz zu dem Verhalten der Alkohole eine erhebliche Verkleinerung des Absolutwertes der Suszeptibilität gegenüber den idealen Werten (Tabelle 3,

¹⁾ Dagegen feststellbar im Falle Aceton absorptionspektroskopisch und durch Molekularpolarisationsmessungen. G. SCHEIBE, Ber. dtsh. chem. Ges. 58 (1925) 586; 59 (1926) 2617; 60 (1927) 1406; K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) 2 (1929) 39.

²⁾ Spektroskopisch ist nur eine geringe Beeinflussbarkeit der C=O -Absorptionsbande durch Chloroform feststellbar. G. SCHEIBE, Ber. dtsh. chem. Ges. 57 (1924) 1330.

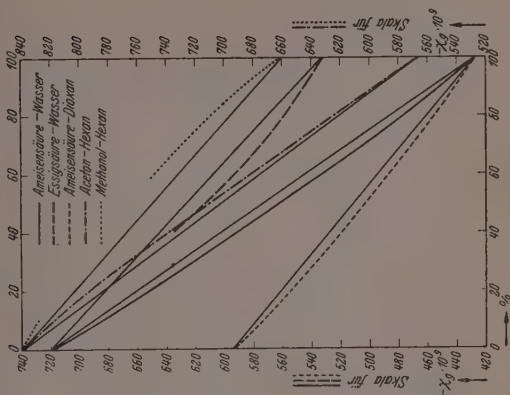


Abb. 3. Grammsuszeptibilität χ_g in Abhängigkeit von der Mischungskonzentration (in Gewichtsprozent der ersten Flüssigkeit) für Ameisensäure – Wasser, Essigsäure – Wasser, Ameisensäure – Dioxan (χ_g -Skala links), Aceton – Hexan und Methanol – Hexan (χ_g -Skala rechts). Abb. 3 hat den halben Ordinatenmaßstab gegenüber Abb. 1 und 2.

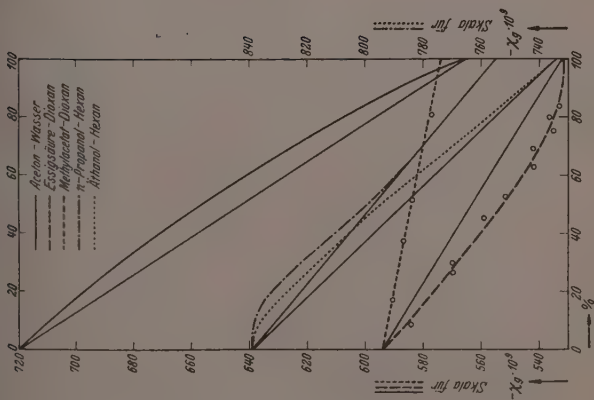


Abb. 2. Grammsuszeptibilität χ_g in Abhängigkeit von der Mischungskonzentration (in Gewichtsprozent der ersten Flüssigkeit) für Aceton – Wasser, Essigsäure – Dioxan, Methylacetat – Dioxan (χ_g -Skala links), Propanol – Hexan und Athanol – Hexan (χ_g -Skala rechts).

messungen mit genügender Genauigkeit noch möglich sind, Doppel-moleküle vorliegen¹⁾. Ester der Säuren, wie z. B. Methylacetat, die keine Doppel-moleküle bilden, zeigen auch bei Mischung mit Dioxan ideales Verhalten (Tabelle 3, Nr. 22). Die Verkleinerung des Absolutwertes des Diamagnetismus beim Zerfall der Essigsäureassoziate kommt auch zum Ausdruck in dem großen Unterschied zwischen dem aus den Estern (Methyl-, Äthyl- und Propylacetat, Tabelle 2) berechneten Essigsäurewert $\chi_{g_{\text{ber.}}} = -0.509 \cdot 10^{-6}$ ²⁾ und dem an der flüssigen Essigsäure gemessenen $\chi_{g_{\text{gem.}}} = -0.534 \cdot 10^{-6}$ ³⁾; eine ähnliche Beobachtung an Ameisensäure wurde von RAO und SRIRAMAN⁴⁾ gemacht, die fanden, daß die Suszeptibilität der Säure stärker negativ ist als die des Formations. Die stärkere Erniedrigung des Absolutwertes der Suszeptibilität bei den Säure—Wasser-Mischungen gegenüber den Säure—Dioxan-Mischungen beruht wahrscheinlich auf starker Hydratbildung.

4. Schlußwort.

Die magnetische Untersuchung flüssiger Mischungen hat gezeigt, daß nicht nur Hauptvalenzkräfte, sondern auch zwischenmolekulare Kräfte den Diamagnetismus der Moleküle verändern können. Die Abweichung vom idealen Verhalten ist merklich bei Stoffen mit großen ZMK wie bei den Alkoholen, Säuren und Molekülverbindungen der Ketone, z. B. mit Chloroform, dagegen sehr klein oder Null bei kleinen ZMK wie bei den Äthern und den Grenzkohlenwasserstoffen. Der besondere Vorteil von Suszeptibilitätsmessungen scheint uns nach den bisher vorliegenden Ergebnissen der zu sein, daß immer dann, wenn Suszeptibilitätsänderungen bei Assoziation festgestellt werden, unter allen Umständen auch auf stärkere Veränderungen im Elektronenverteilungszustand der für die Assoziation maßgebenden Bindungen geschlossen werden muß, was für alle Betrachtungen über die Natur der zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte von Bedeutung ist.

Herrn Prof. Dr. G. BRIGLEB danken wir herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, für die Bereitstellung von Mitteln und für wertvolle Ratschläge.

¹⁾ Vgl. J. MEISENHEIMER und O. DORNER, Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 299.

²⁾ D. B. WOODBRIDGE, Physic. Rev. **48** (1935) 679. ³⁾ In der flüssigen Essigsäure ist die Essigsäure vollständig assoziiert, daher muß der berechnete Wert kleiner sein als der gemessene Wert.

⁴⁾ S. RAMACHANDRA RAO und S. SRIRAMAN, J. Annamalai Univ. **7** (1938) 187.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 132: Stickstoffkörper XXI: Beiträge zur Frage nach der Struktur des Acetamids und seiner Verbindungen.

Von

L. Kahovec und K. Knollmüller.

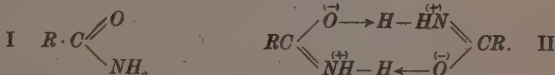
(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 3. 9. 41.)

Es werden die RAMAN-Spektren des Acetamids in seinen Molekülverbindungen mit verschiedenen Salzen, des Acetamidhydrochlorids, des *Na*- und *Hg*-Acetamids sowie des *Pb*-Formamids mitgeteilt und — soweit möglich — zu Aussagen über die Struktur dieser Verbindungen herangezogen.

Die vorliegende Arbeit soll einen weiteren Beitrag¹⁾ zur Frage nach der Struktur der Säureamide am Beispiel des Acetamids liefern. Über Acetamid (bzw. dessen Derivate) liegen bereits mehrere RAMAN-Untersuchungen vor, von welchen nur die von REITZ und WAGNER²⁾ und KOHLRAUSCH und SEKA³⁾ genannt seien.

REITZ und WAGNER haben den spektralen Übergang: geschmolzenes Acetamid → kristallisiertes Acetamid studiert sowie an der wässrigen und alkoholischen Lösung⁴⁾ des Acetamids beobachtet. Sie schlugen als Arbeitshypothese vor: Es gibt a) nichtassoziierte Moleküle, deren Struktur mehr nach der Amidform I verschoben ist (*C:O*-Frequenz 1675, *NH*-Frequenz 3342) und b) assoziierte Moleküle mit einer mehr nach der Zwitterionenform II verschobenen Struktur (*C:N*-Frequenz 1585, *NH*-Frequenz 3161).



¹⁾ Vgl. Mitteilung 122: L. KAHOVEC und H. WASZMUTH, Z. physik. Chem. (B) 48 (1940) 70. ²⁾ A. W. REITZ und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 339. ³⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SEKA, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 355. ⁴⁾ Über verschiedene Lösungen von Acetamid, Mono- und Di-äthylacetamid berichten auch CH. SANNIE und V. POREMSKI, Bull. Soc. chim. France (5) 6 (1939) 1629. Auf ihre Schlußweise, die wenig überzeugend wirkt und zu erstaunlich detaillierten Aussagen führt, sei nicht näher eingegangen.

KOHLRAUSCH und SEKA haben gezeigt, daß bereits die Monoalkylierung des Stickstoffes im Acetamid hinreicht, um die tiefere der beiden als Doppelbindungsfrequenzen aufgefaßten Linien 1585 und 1675 sowie die tiefere NH -Frequenz 3161 zum Verschwinden zu bringen.

Wir haben nun einerseits Molekülverbindungen des Acetamids mit verschiedenen Salzen, und zwar: $NaBr + 2\text{ Ac.}$, $NaJ + 2\text{ Ac.}$, $MgCl_2 + 4\text{ Ac.}$, $KJ + 6\text{ Ac.}$, $MgBr_2 + 6\text{ Ac.}$, $CaCl_2 + 6\text{ Ac.}$ spektroskopiert, um eventuell etwas über Veränderungen im Assoziationszustand des „Kristallacetamids“ zu erfahren, andererseits die Verbindungen $CH_3 \cdot CONH_2 \cdot HCl$, $(CH_3CONH_2)_2HCl$, $(CH_3CONH)Na$, $(CH_3CONH)_2Hg$, in welchen das Acetamid als Kation bzw. zum Teil als Anion fungiert. Schließlich wurde noch $(HCONH)_2Pb$ aufgenommen.

I. Experimenteller Teil.

A. Reinigung der Ausgangsstoffe.

Acetamid (Merck) wurde zweimal im Hochvakuum sublimiert (0·005 mm Hg , 100° bis 110° Luftbadtemperatur). Fp.: 82° ; Lit. Fp.: 79° bis 82° .

Die zur Darstellung der Additionsverbindungen benötigten, käuflichen Salze wurden zweimal aus Wasser mit Aktivkohle bzw. Silicagel (bei NaJ und KJ) umkristallisiert, die kristallwasserhaltigen durch 8stündiges Erhitzen bei 12 mm und 90° Ölbadtemperatur vom Wasser befreit, alle übrigen im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ getrocknet.

B. Darstellung der Verbindungen.

1. Acetamidhydrochlorid.

a) $CH_3CO \cdot NH_2 \cdot HCl$. Nach PINNER und KLEIN¹⁾ wurde zweifach destilliertes Acetonitril in der äquimolaren Menge H_2O aufgelöst und in die Lösung unter Kühlung gereinigtes HCl -Gas bis zum Erstarren eingeleitet. Fp.: Sintert ab 125° , schmilzt bei 135° unter Gasentwicklung in Übereinstimmung mit der Literatur. Nach 1tägigem Stehen über $NaOH$ ergab die Titration mit Natronlauge 37·4% HCl (berechnet 38·2%).

Es sei bemerkt, daß das durch Sättigen von geschmolzenem Acetamid mit HCl ebenfalls erhältliche Hydrochlorid (PINNER und KLEIN, loc. cit.) keine brauchbaren Aufnahmen liefert. Eine Reinigung

¹⁾ A. PINNER und FR. KLEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 10 (1877) 1896.

ist wegen der leichten Abgabe von HCl an das Lösungsmittel unmöglich.

b) $(CH_3CONH_2)_2HCl$. Diese Verbindung wurde entsprechend den Angaben von A. STRECKER¹⁾ durch Einleiten von HCl -Gas in eine alkoholisch-ätherische, gekühlte Lösung von Acetamid dargestellt; aus abs. Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp.: 131° (Sintern ab 123°); Lit. Fp.: unbekannt. Die Titration ergab 23.9% HCl (berechnet 23.6%).

2. Quecksilberacetamid $Hg(CH_3CONH)_2$. In teilweiser Abänderung der Vorschrift von SCHÖLLER und SCHRAUTH²⁾ durch Auflösen von feingepulvertem, rotem Quecksilberoxyd in geschmolzenem Acetamid bei 180° bis 200° gewonnen. Nach dem Erkalten der (gelben) Schmelze wurde aus Methanol mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp.: 195° ; Lit. Fp.: 195° .

3. Natriumacetamid $Na(CH_3CONH)$. Darstellung nach C. BLACHER³⁾ durch Hinzufügen einer gesättigten, abs. alkoholischen Acetamidlösung zu einer 5%igen Na -Äthylatlösung und Abdestillieren des Alkohols bis zum Auskristallisieren der Verbindung. Nach dem Absaugen mit abs. Alkohol und Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. (Wäscht man nur mit Alkohol, so tritt leicht Gelbfärbung der Substanz ein.) Fp.: $\sim 315^\circ$. Lit. Fp.: 300° bis 350° .

4. Bleiformamid $Pb(HCONH)_2$. Bleinitrat wurde in gereinigtem Formamid bei etwa 70° gelöst⁴⁾; nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde abgekühlt, der sich ausscheidende Niederschlag abgesaugt und aus 50%igem Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp.: Zersetzung ab $\sim 220^\circ$; Lit. Fp.: Zersetzung ober 200° .

5. $NaBr + 2CH_3CONH_2$. Nach TITHERLEY⁵⁾ wurden die äquimolaren Mengen der Komponenten mit der fünffachen Menge abs. Alkohols 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, die Lösung nach Behandlung mit trockener Aktivkohle heiß filtriert und im Vakuum bis zur Kristallisation eingengt. Nach dem Absaugen wurden die Substanz ohne Umkristallisieren im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet. Fp.: 144° ; Lit. Fp.: 144° bis 145° .

6. $NaJ + 2CH_3CONH_2$. Die Verbindung wurde analog der vorhergehenden dargestellt (TITHERLEY, loc. cit.); es wurde nur weniger

¹⁾ A. STRECKER, Liebigs Ann. Chem. 103 (1857) 322. ²⁾ W. SCHÖLLER und W. SCHRAUTH, Ber. dtsh. chem. Ges. 42 (1909) 784. ³⁾ C. BLACHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 28 (1895) 433. ⁴⁾ Vgl. H. RÖHLER, Z. Elektrochem. 16 (1910) 429.

⁵⁾ A. W. TITHERLEY, J. chem. Soc. London 79 (1901) 413.

Alkohol und statt Aktivkohle Silicagel angewandt. Fp.: $\sim 110^\circ$; Lit. Fp.: 110° .

Da die Verbindung sehr hygroskopisch ist, wurden alle Operationen unter möglichstem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit durchgeführt; dasselbe gilt für die anderen (stark) feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen.

7. $KJ + 6CH_3CONH_2$. In geschmolzenes Acetamid wurde nach der Vorschrift von WALKER und JOHNSON¹⁾ feingepulvertes KJ bis zur Sättigung eingetragen. Nach dem Abkühlen wurde die erstarrte Schmelze aus abs. Methanol mit Silicagel umkristallisiert. Fp.: 55° ; Lit. Fp.: 54° .

8. $MgBr_2 + 6CH_3CONH_2$. B. MENSCHUTKIN²⁾ hat diese Verbindung durch Zusammenschmelzen der Komponenten gewonnen. Wir haben sie — unter Umgehung der Darstellung von wasserfreiem $MgBr_2$ — durch Eintragen von Magnesiumbromid-Monoätherat ($MgBr_2 + C_2H_5OC_2H_5$) in die entsprechende Menge geschmolzenen Acetamids dargestellt. Dabei entweicht der Äther unter lebhaftem Aufbrausen. Die alkoholische Lösung der Verbindung wurde mit Aktivkohle erhitzt, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Aus der syrupdicken Flüssigkeit schieden sich nach längerem Stehen Kristalle aus, die abgesaugt und im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet wurden. Fp.: $\sim 170^\circ$; Lit. Fp.: 169° .

Das $MgBr_2$ -Monoätherat wurde aus dem Di-ätherat durch 3stündiges Erhitzen im Vakuum (12 mm, 70° Badtemperatur) erhalten; das $MgBr_2$ -Diätherat wurde aus Magnesium und Äthylenbromid in ätherischer Lösung hergestellt.

9. $MgCl_2 + 4CH_3CONH_2$. Die Verbindung wurde auf folgendem Wege erhalten: Die abs. alkoholische Lösung von $(CH_3CONH_2)_2HCl$ wurde am Rückflußkühler mit Magnesium versetzt. Unter Wasserstoffentwicklung und Erhitzung der Lösung wird das Metall rasch aufgelöst. Nach dem Erwärmen mit Aktivkohle wurde filtriert und das Filtrat eingeeengt. Nach einiger Zeit schieden sich Kristalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Fp.: 153° . Hygroskopisch. 0.2526 g Subst. gaben 0.2068 g $AgCl$, entsprechend 20.26% Cl ; die oben angegebene Formel verlangt 21.43% Cl .

Bei einem entsprechenden Versuch mit Zink konnte aus der Lösung keine kristallisierte Verbindung isoliert werden. Trotzdem ist

¹⁾ J. W. WALKER und F. M. G. JOHNSON, J. chem. Soc. London 87 (1905) 1596.

²⁾ B. MENSCHUTKIN, Chem. Zbl. 1906 II 1719.

es möglich, daß sich noch andere Additionsverbindungen des Acetamids mit Chloriden auf diese Weise herstellen lassen.

10. $\text{CaCl}_2 + 6\text{CH}_3\text{CONH}_2$. Nach den Angaben von MENSCHUTKIN¹⁾ durch Zusammenschmelzen der Komponenten dargestellt. Die Lösung in abs. Methanol wurde mit Aktivkohle erhitzt, filtriert und eingengt. Nach längerem Stehen schieden sich Kristalle aus, die abgesaugt und getrocknet wurden. Fp.: 62°; Lit. Fp.: 64°.

Die ebenfalls hergestellte Verbindung $\text{CaCl}_2 + 3\text{CH}_3\text{CONH}_2$ gab — auch nach dem Umkristallisieren aus Alkohol mit Aktivkohle — völlig unbrauchbare Aufnahmen.

C. Die RAMAN-Spektren.

Im folgenden sind für die einzelnen Verbindungen in der Reihenfolge des vorigen Abschnittes die mit Hilfe der beiden hier in Verwendung stehenden Festkörperapparaturen (F_1 = Aufstrahlungsmethode, *Hge*-Erregung; F_2 = Durchstrahlungsmethode, *Hgk*-Erregung) gewonnenen RAMAN-Spektren nebst Aufnahmedaten angegeben.

1. a) $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$. Pl. F_1 531 a, $t=56$; Pl. F_1 532, $t=90$; Pl. F_2 258, $t=38$; Pl. F_2 259, $t=62$; *Ugd.* m.; *Sp.* s. bis m.; $n=20$.

$\Delta\nu=569$ ($1/2$) (e), 895 (1) (k), 1011 (3) (e), 1030 (0d) (e), 1121 (1d) (e), 1285 (1) (k, e), 1372 ($1/2$) (e), 1431 ($1/2$) (e), 1478 ($1/2$) (e), 1599 ($1/2$) (e), 1715 (1) (e), 2913 (5d) (k, i, e), 2953 (3) (k, e), 3012 (3) (k), 3051 (1) (k), 3112 (2sb) (k).

b) $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2\text{HCl}$. Pl. F_1 517, $t=96$; Pl. F_2 245, $t=34$; *Ugd.* s.; *Sp.* m. bis st.; $n=29$.

$\Delta\nu=715$ (1) (e), 800 (1) (e), 891 (6) (k, i, f, e), 943 (1) (e), 1029 (3) (k, e), 1151 (5) (k, e), 1371 (2) (k, e), 1414 (5) (k, e), 1475 (5) (k, e), 2723 (1) (k), 2826 (2b) (k), 2928 (12) (k, e), 2977 (6) (k, e), 3009 (6) (k, e), 3127 (7sb) (k, e), 3213 (6b) (k), 3296 (5d) (k).

2. $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{CONH})_2$. Pl. F_1 509, $t=54$; Pl. F_2 237, $t=31$; *Ugd.* m.; *Sp.* m. bis st.; $n=23$.

$\Delta\nu=534$ (5) (k, e), 595 (1b) (e), 715 (2) (k, e), 900 (0) (i), 945 (8) (k, i, f, e), 1246 (5d) (k, e), 1459 (1sb) (k, e), 1541 (3d) (k, e), 2849 (1) (k), 2923 (12) (k, i, e), 2968 (2) (k), 3267 (2b) (k), 3340 (4d) (k).

¹⁾ B. MENSCHUTKIN, Chem. Zbl. 1909. I 909.

3. $\text{Na}(\text{CH}_3\text{CONH})$. Pl. F_1 515 b, $t=47\frac{1}{2}$; Pl. F_2 247, $t=30$; *Ugd* m. bis st.; *Sp* s.; $n=11$.

$\Delta\nu=589$ (0) (e), 707 (0) (e), 905 (0) (e), 1103 (00?) (e), 1182 (2) (e), 1400 (00) (k, e), 1447 ($\frac{1}{2}$) (k), 2856 (0) (k), 2925 (3d) (k), 2987 (0) (k).

4. $\text{Pb}(\text{HCONH})_2$. Pl. F_1 516, $t=50$; Pl. F_2 243, $t=24$; *Ugd* m.; *Sp* st.; $n=18$.

$\Delta\nu=758$ (1) (k, e), 1075 (0) (k, e), 1341 (10) (k, g, f, e), 1375 (1) (k, e), 1532 (5) (k, e), 2761 (0b) (k), 2838 (3) (k, e), 2871 (1) (k), 2950 (2) (k, e).

5. $\text{NaBr}+2$ Acetamid. Pl. F_1 500, $t=48$; Pl. F_2 228, $t=48$; *Ugd* s.; *Sp* s. bzw. st.; $n=23$.

$\Delta\nu=593$ (00) (e), 875 (3) (k, f, e), 1131 (2) (k, e), 1352 (1) (k, e), 1392 (1) (k, e), 1463 (0) (k), 1621 (0) (k, e), 1690 (0) (e), 2927 (9) (k, i, e), 2980 (3) (k), 3187 (4) (k), 3241 (3) (k), 3291 (2d) (k), 3367 (7) (k, i).

6. $\text{NaJ}+2$ Acetamid. Pl. F_1 515, $t=50$; Pl. F_2 229, $t=59$; *Ugd* s.; *Sp* s. bis m.; $n=21$.

$\Delta\nu=711$ ($\frac{1}{2}$ b??) (e), 870 (6) (k, f, e), 938 (2b?) (e), 1136 (3d) (k, e), 1348 (2) (e), 1381 (2) (e), 1448 (0) (e), 1596 (1d) (e), 1681 (3) (e), 2847 (1d) (e), 2922 (2b) (k, e), 2987 (1b) (k, e), 3194 (00b) (k), 3296 (00b) (k), 3376 (00) (k), 3416 (00) (k).

7. $\text{KJ}+6$ Acetamid. Pl. F_1 505, $t=55$; Pl. F_2 232, $t=48$; *Ugd* s.; *Sp* m. bis st.; $n=18$.

$\Delta\nu=881$ (8) (k, f, e), 943 (1?) (e), 1152 (5) (k, f, e), 1354 (2) (k, e), 1405 (2) (k, e), 1582 (0) (k, e), 2930 (8) (k, e), 3155 (2sb) (k, e), 3326 (1sb) (k).

8. MgBr_2+6 Acetamid. Pl. F_1 506, $t=60$; Pl. F_2 233, $t=57$; *Ugd* st. bis sst.; *Sp* m. bis st.; $n=21$.

$\Delta\nu=583$ (2) (e), 813 ($\frac{1}{2}$??) (e), 885 (7) (k, e), 1137 (4) (k, e), 1355 (3) (k, e), 1403 (5) (k, e), 1582 (0) (k, e), 1638 (0) (e), 2706 (0) (k), 2832 (0) (k), 2926 (10) (k, e), 2986 (6d) (k, e), 3186 (6b) (k), 3330 (8b) (k).

9. MgCl_2+4 Acetamid. Pl. F_1 518 a, $t=48$; Pl. F_2 250, $t=50$; *Ugd* s. bis m.; *Sp* s. bis m.; $n=18$.

$\Delta\nu=690$ (0?) (e), 892 (2) (k, e), 941 ($\frac{1}{2}$) (e), 1140 (1bd) (k), 1354 (0) (k, e), 1401 (1) (k, e), 1433 (0) (k, e), 1576 (0d?) (k), 2783 (00d) (k), 2922 (6) (k, e), 2982 (2d) (k), 3208 (2bd) (k), 3320 (2bd) (k).

10. CaCl_2+6 Acetamid. Pl. F_1 513, $t=47\frac{1}{2}$; Pl. F_2 238, $t=19$; *Ugd* s. bis m.; *Sp* m.; $n=17$.

$\Delta\nu = 878$ (5) (*k, f, e*), 943 (00?) (*k*), 1125 (2b) (*k, e*), 1345 (00?) (*k*), 1398 (2) (*k, e*), 1605 (00?) (*k*), 2846 (1) (*k*), 2926 (4) (*k, e*), 2986 (2) (*k*), 3177 (1b) (*k*), 3298 ($1/2$) (*k*), 3360 ($1/2$) (*k*).

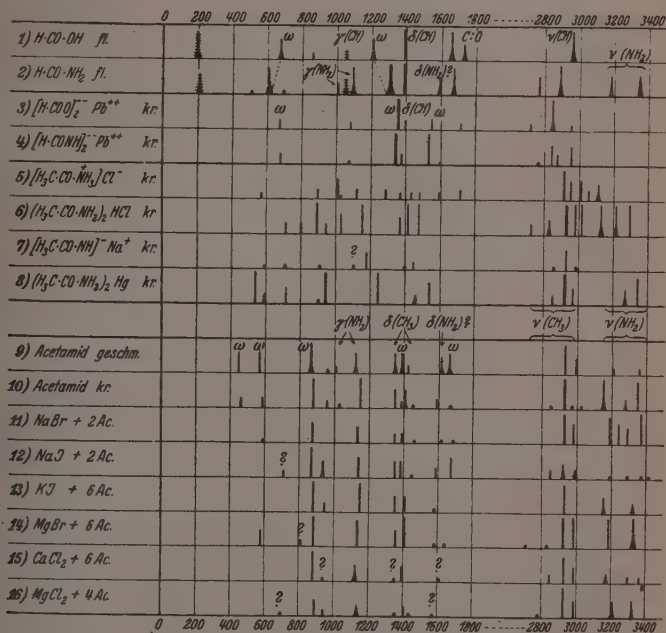
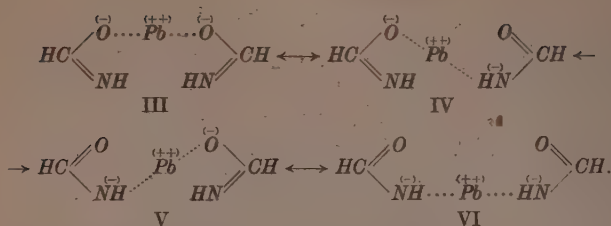


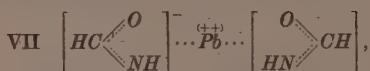
Abb. 1. Nr. 1 und 2: Ameisensäure und Formamid (fl.); Nr. 3 und 4: Formiat und Formamid-Anion (kr.); Nr. 5 und 6: Acetamidhydrochlorid; Nr. 7: Na-Acetamid; Nr. 8: Hg-Acetamid; Nr. 9 bis 16: Acetamid (geschm. und krist.) und „Kristallacetamid“.

II. Diskussion der Ergebnisse.

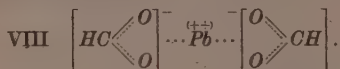
a) Bleiformamid. Es ist zunächst nicht sicher, ob hier das Blei kovalent gebunden ist oder ob es sich um ein Salz handelt. Nimmt man letzteres an, so kämen folgende Grenzformeln, die sich bezüglich des Anions nur durch Elektronenverschiebung unterscheiden, in Frage:



Resonanz zwischen diesen vier Grenzstrukturen würde zur Formulierung VII führen,



die in vollkommener Analogie zum Bleiformiat VIII steht:



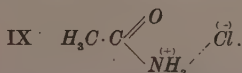
Vergleicht man die Spektren von $\text{Pb}(\text{HCOO})_2$ und $\text{Pb}(\text{HCONH})_2$ miteinander (Abb. 1, Nr. 3 und 4), so kann man einerseits aus der ausgesprochenen Ähnlichkeit derselben, andererseits aus dem Umstand, daß sich die Spektren der Ameisensäure und ihres Ions (Nr. 1 und 3) ebenso unterscheiden, wie das Spektrum des Formamids (Nr. 2) vom Spektrum Nr. 4, die folgenden Schlüsse ziehen: 1. Es handelt sich beim Spektrum Nr. 4 um das des HCONH -Ions. 2. Da hierbei die kräftigen γ - und ν -Frequenzen der NH -Gruppe verschwinden, so kann keinesfalls die Grenzstruktur III, IV oder V, in der ungestörte NH -Gruppen vorhanden sind, realisiert sein. 3. Da die Grenzstruktur VI eine $\text{C}:\text{O}$ -Frequenz um 1680 erwarten läßt, diese aber nicht beobachtet wird, entspricht auch diese Struktur nicht den Verhältnissen. 4. Somit ist die Mischform VII als die dem spektralen Befund am besten entsprechende zu bezeichnen. Dem in den Doppelbindungen

mehr oder weniger ausgeglichenen Dreimassensystem $(\text{HC}) \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown (\text{NH}) \end{array}$

bei dem sowohl O als NH Ladung tragen, sind die mit ω bezeichneten Linien zuzuordnen.

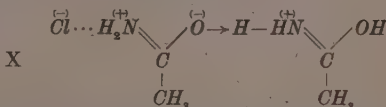
b) Acetamidhydrochlorid. Das Spektrum des $\text{CH}_3 \cdot \text{CONH}_2 \text{HCl}$ zeigt gegenüber dem freien Acetamid neben anderen

Veränderungen vor allem stark erniedrigte NH -Valenzfrequenzen, wie sie für den vierbindigen Stickstoff des Ammoniumions charakteristisch sind. Mit Rücksicht auf das Auftreten einer $C:O$ -Frequenz wird man daher für dieses Hydrochlorid die Formel IX schreiben können.



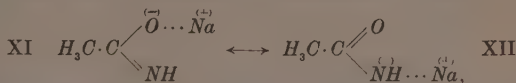
Die Tatsache, daß die $C:O$ -Frequenz (1715) gegenüber dem freien Acetamid (1672) nicht unwesentlich erhöht ist, ließe sich mit der Aufhebung von Wasserstoffbrücken deuten, wenn man die Arbeitshypothese von REITZ und WAGNER verläßt und die Linie um 1600 als NH -Deformationsfrequenz auffaßt.

Nicht leicht ist es, für das andere Hydrochlorid $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2\text{HCl}$ eine Formulierung zu finden, die mit den bisherigen Auffassungen und mit dem Spektrum im Einklang steht. Formal könnte man diese Verbindung etwa der Struktur X zuordnen:



Dann würde man zwar das Fehlen der $C:O$ -Frequenz um 1670 und der NH -Frequenz um 3350, nicht aber das Fehlen der nach REITZ und WAGNER zur $C=N$ -Bindung gehörigen Frequenz um 1600 erklären können.

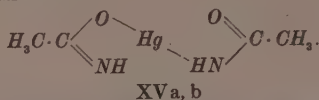
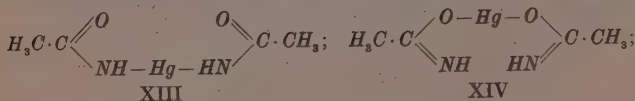
c) Natriumacetamid. Spektrum Nr. 7 ist leider aufnahmotechnisch nicht einwandfrei; immerhin ist das Frequenzgebiet 2800 bis 3400 gut genug erfaßt, um feststellen zu können, daß NH -Valenzfrequenzen nicht oder nur ausnehmend schwach vorhanden sind. In der gleichen Art wie beim Ion des Formamids kann man daher folgern, daß von den elektromeren Strukturen XI und XII



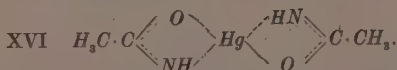
die Struktur XI, obwohl man mit Alkylhalogeniden O -Alkyl- und nicht N -Alkyläther erhält, sicherlich nicht realisiert ist, denn sie müßte eine normale, bei 3350 gelegene NH -Frequenz liefern. Wahrscheinlich liegt das Anion auch nicht in der Grenzstruktur XII vor,

da in der, allerdings unterexponierten Gegend der Doppelbindungs-frequenzen um 1700 keine Linie gefunden wurde. Vermutlich handelt es sich wieder um eine zwischen XI und XII gelegene Zwischenform mit ausgeglichenem Doppelbindungssystem.

d) Quecksilberacetamid. Das Quecksilber ist hier kovalent gebunden, denn die Lösungen der Verbindung zeigen nicht die charakteristischen Reaktionen des $Hg(II)$ -Ions¹⁾. Es ist noch fraglich, ob hier $O-Hg-O$ - oder $N-Hg-N$ - oder $O-Hg-N$ -Bindungen vorliegen²⁾. Bei $N-Hg-N$ -Bindung hätte man entsprechend dem Strukturbild XIII erstens zwei $C:O$ -Bindungen, deren Frequenzen aber in den (guten) Aufnahmen nicht gefunden wurden, und zweitens zwei schwach gekoppelte NH -Bindungen, die ein und dieselbe



NH -Frequenz um 3300 liefern sollten, während zwei beobachtet wurden. Bei $O-Hg-O$ -Bindung kann man nach dem Formelbild XIV zwar das Fehlen der $C:O$ -Frequenz, nicht aber die Verdopplung der NH -Frequenzen verstehen [$\omega(C:N)=1540?$]. Bei $O-Hg-N$ -Bindung (XV) endlich wäre das Auftreten zweier verschiedener NH -Frequenzen, nicht aber das Fehlen der $C:O$ -Frequenz erklärlich. In bezug auf das beobachtete Fehlen von Doppelbindungslinien ließe sich das Spektrum Nr. 8 am ehesten deuten, wenn man die Formen XIII, XIV, XV a, b als mesomere Grenzformen auffaßt und die höchstsymmetrische Zwischenform XVI annimmt:



Das Gebilde XVI ist zentrisch symmetrisch und läßt es dadurch (Linienverbot!) begreiflich erscheinen, daß ein so kompliziertes

¹⁾ Vgl. H. LEY und H. KISSEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **32** (1899) 1358.

²⁾ LEY und KISSEL bzw. H. LEY und K. SCHÄFER, Ber. dtsch. chem. Ges. **35** (1902) 1309, nehmen $N-Hg-N$ -Bindung an.

System nicht wesentlich mehr Linien aufweist, als Acetamid selbst. Nicht erklärt ist allerdings das verdoppelte Auftreten der NH -Frequenz.

e) Kristallacetamid. Ähnlich wie im Falle des Wassers bzw. Formamids ergeben sich beim Übergang vom geschmolzenen zum kristallisierten Acetamid wegen der Änderung des Assoziationszustandes spektrale Veränderungen, die sich hier allerdings nicht auf das beim Assoziationsvorgang (H -Brücken) beteiligte Doppelbindungssystem und die NH -Frequenzen beschränken, sondern fast das ganze Spektrum erfassen (vgl. REITZ und WAGNER, loc. cit.). Es war zu erwarten, daß sich auch das Spektrum des mit Salzen zusammenkristallisierten Acetamids vom Spektrum des geschmolzenen bzw. festen Acetamids unterscheiden werde, wie das auch beim Kristallwasser und Kristallformamid der Fall ist. In der Abb. 1 sind die Spektren einiger solcher Molekülverbindungen den Spektren des flüssigen und kristallisierten Acetamids gegenübergestellt. Man erkennt wesentliche Unterschiede insbesondere im Gebiet der Doppelbindungs- und NH -Valenzfrequenzen. Es scheint auch — ähnlich wie beim Kristallwasser (für Kristallformamid liegt noch zu wenig Material vor) — nicht gleichgültig zu sein, ob zwei oder mehr Acetamidmoleküle Gelegenheit zur Assoziation haben: Die Doppelbindungsfrequenz um 1680 ist im Spektrum Nr. 12 fraglos merklich kräftiger als in Nr. 10; bezüglich Nr. 11 läßt sich, weil hier dieser Spektralteil unterexponiert ist, nichts sagen. In den Spektren Nr. 13 bis 16, die zu Aufnahmen von durchaus mit Nr. 12 vergleichbarer Qualität gehören, fehlt die Linie um 1680 entweder völlig oder sie ist wieder viel schwächer als in Nr. 12. Im Gebiet der NH -Valenzfrequenzen unterscheiden sich die beiden Gruppen ebenfalls: Die Verbindungen mit 2 Acetamidmolekülen zeigen vier NH -Frequenzen (gegenüber 3 des kristallisierten Acetamids), die übrigen nur zwei (bzw. 3 in Nr. 15).

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und für ein Forschungsstipendium (L. K.) zu danken.

Graz. 227. Mitteilung aus dem Physikal. Institut der Techn. Hochschule.

Zur Frage der Struktur der Kohlenoxysulfidmolekel.

Eine Bemerkung zu der Untersuchung von J. WAGNER¹⁾.

Von

A. Eucken und K. Schüfer.

(Eingegangen am 6. 10. 41.)

Im Anschluß an eine Messung des RAMAN-Spektrums des *OCS* war von WAGNER (loc. cit.) ein gewinkeltes Molekülmodell für die *OCS*-Molekel vorgeschlagen worden. Es wird gezeigt, daß Bestimmungen der Molwärme durch Ultraschallmessungen eindeutig für eine gestreckte Molekel sprechen, wie sie auch unsere valenzchemischen Erkenntnisse erwarten lassen.

Die Molekel *OCS* wurde bisher nach den üblichen Vorstellungen der Valenztheorie insbesondere nach der Regel von ZACHARIASEN ebenso wie die *CO*₂-Molekel als gestreckt angesehen. Die Ultrarotaufnahmen, die bislang vom *OCS* vorliegen²⁾ und zur Prüfung der Molekelstruktur herangezogen werden konnten, waren mit den Erwartungen für eine gestreckte Molekel durchaus im Einklang. Die kürzlich von WAGNER¹⁾ ermittelten RAMAN-Linien sind jedoch nicht mit den Voraussagen für eine gestreckte Molekel in Übereinstimmung, insbesondere findet er für die bei $\omega_2 = 250 \text{ cm}^{-1}$ gelegene Knickschwingung im RAMAN-Spektrum nicht den für eine gestreckte Molekel zu fordernden Depolarisationsfaktor $6/7 = 0.86$, sondern den wesentlich kleineren Wert 0.63 , wie er bei gewinkelten unsymmetrischen Molekeln angetroffen wird. WAGNER ermittelt dann aus einem bei $\omega_1 = 854 \text{ cm}^{-1}$ gelegenen Trabanten der symmetrischen Valenzschwingung ($\omega_1 = 863 \text{ cm}^{-1}$), den er dem *OCS*³⁴ zuschreibt, einen Winkel von 152° zwischen der *CO*- und *CS*-Richtung.

Zum Schlusse seiner Arbeit stellt er das so ermittelte gewinkelte Molekülmodell zur Diskussion, obwohl er rein gefühlsmäßig ein gewisses Bedenken gegen einen derartigen Valenzwinkel nicht abstreitet, welches eben darauf beruht, daß ein nicht gestreckter Valenzwinkel am *C*-Atom, der sich von 110° so wesentlich wie in diesem Falle unterscheidet, mit sämtlichen quantenmechanischen Vorstellungen der chemischen Valenz im Widerspruch steht. WAGNER glaubt, daß die

¹⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 48 (1941) 309. ²⁾ C. R. BAILEY und A. B. D. CASSIE, Proc. Roy. Soc. London 135 (1932) 375 sowie P. F. BARTUNEK und E. F. BARKER, Physic. Rev. 48 (1935) 516.

Beobachtungen im Ultrarotspektrum auch mit einer schwach gewinkelten Molekel in Einklang zu bringen sind, wenn man einige der gefundenen U.R.-Banden anders deutet, als dies bislang geschehen ist.

Die einfachste Methode, die Frage nach der Struktur der *OCS*-Molekel zu entscheiden, ist die Messung der Molwärme unter Bedingungen, bei denen die Normalschwingungen noch keinen merklichen Beitrag zur Wärmekapazität liefern. Gilt dann $C_v < 6/2R$, so ist die Molekel gestreckt. Normale Messungen der Molwärme bei tiefen Temperaturen am *OCS* liegen nun zur Zeit nicht vor, dagegen gibt es eine Schalldispersionsuntersuchung mit Ultraschallfrequenzen von 200 kHz im *OCS* bei 109° C von EUCKEN und AYBAR¹⁾, aus der man die Molwärme in Gebieten, in denen die Normalschwingungen noch nicht angeregt sind, direkt entnehmen kann. Der kleinste C_v -Wert, den EUCKEN und AYBAR bei kleinem Druck fanden, betrug nur 5.60 cal²⁾, so daß damit der Grenzwert von C_v zu $5/2R$ bestimmt ist³⁾, die *OCS*-Molekel muß demnach gestreckt sein.

Wie der so niedrige von WAGNER gefundene Depolarisationsfaktor der Knickschwingung zu erklären ist, kann von hier nicht entschieden werden. Möglicherweise kann es sich um den Einfluß eines photochemischen Zersetzungsproduktes handeln. Es liegt uns hier auch weniger an der Deutung dieser Erscheinung, die doch vom dritten Ort aus schwerlich möglich sein kann, als vielmehr an einer Klärung der Struktur der *OCS*-Molekel und damit an einer Sicherstellung der quantenmechanischen Valenzvorstellungen.

Es müßten doch, um derart grundlegende Vorstellungen der Strukturlehre zu durchbrechen, auch wesentlich schwerwiegendere Argumente angeführt werden, als sie durch den Depolarisationsfaktor einer RAMAN-Linie dargestellt werden.

¹⁾ A. EUCKEN und S. AYBAR, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 195. ²⁾ L. c., S. 203, Abb. 3. In dieser Abbildung ist nur die Schwingungswärme $C_{s,v} = 0.63$ cal eingetragen, die aus der beobachteten Molwärme $C_{p,v}$ durch Subtraktion von $5/2R$ erhalten worden war. ³⁾ Der Einwand, daß durch eine nur partielle Anregung der Rotationswärme der niedrige $C_{v,v}$ -Wert zustande käme, ist nicht stichhaltig, da bei Ultraschallmessungen, selbst nicht einmal beim H_2 , der sicherlich das günstigste Beispiel darstellt, eine verzögerte Einstellung der Rotationswärme beobachtet wurde (A. EUCKEN und H. JACKS, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 85).

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Über die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf die Lumineszenz des Luzigenins. II.

Von

K. Weber und W. Ochsenfeld.

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 41.)

Der Einfluß der Laugenkonzentration auf die Chemilumineszenz des Luzigenins äußert sich darin, daß mit Zunahme derselben die Anfangshelligkeit stark und ebenfalls die Lichtsumme, wenn auch in etwas geringerem Maße, zunimmt. Eine grundsätzlich gleiche Wirkung verursacht auch die Erhöhung der Konzentration des Wasserstoffperoxyds, wobei sich zwischen dieser Konzentration und der Anfangshelligkeit der Lumineszenz eine lineare Beziehung ergab. — Von den verwendeten Fremdstoffen wirken Äthylenglykol, Glycerin, Harnstoff, Thiosinamin und Ascorbinsäure erhöhend auf die Anfangshelligkeit der Lumineszenz, während Salicylsäure, Nicotinsalicylat und Pyrogallol mehr oder weniger ausgeprägte Löschwirkungen entfalten. — Es wird die Möglichkeit einer sensibilisierten Chemilumineszenz in Lösungen, die gleichzeitig Luzigenin und Luminol enthalten, theoretisch erörtert und durch Versuche festgestellt, daß Stöße zweiter Art in solchen Systemen wohl stattfinden, eine Übertragung der Anregungsenergie der Luminolmoleküle auf das Luzigenin und eine dadurch verursachte Hervorrufung (Sensibilisierung) der Lumineszenz des letzteren aber nicht nachweisbar ist. Die Stöße zweiter Art führen vielmehr auch in diesem Falle wohl ausschließlich zur Umwandlung der Anregungsenergie in Wärmebewegung der Stoßpartner.

In Fortführung der Versuche über die Lumineszenz des Luzigenins (*N,N'*-Dimethyldiacridylumnitrat), die sich hauptsächlich auf die Wirkung von Fremdstoffzusatz beziehen, haben wir zunächst — da der Einfluß der Luzigeninkonzentration bereits im Rahmen der ersten Arbeit¹⁾ erfaßt wurde — den Einfluß der Laugen- und Peroxydkonzentration auf die Helligkeit und Lichtsumme der Chemilumineszenz näher geprüft. Sodann wurden Versuche bei Zusatz einer Reihe von Fremdstoffen durchgeführt, die die Helligkeit der Chemilumineszenz entweder erhöhen oder herabsetzen. Schließlich wurde versucht experimentell zu entscheiden, ob eine sensibilisierte Chemilumineszenz in Lösungen, bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Luzigenin und Luminol (3-Aminophthalsäurehydrazid), nachweisbar ist.

¹⁾ K. WEBER, Z. physik. Chem. (B) 50 (1941) 100.

Bezüglich der Versuchsmethoden, der Darstellung des Luzigenins, der Literatur usw., sei auf die I. Mitteilung hingewiesen und hier nur noch erwähnt, daß die Konzentrationsangaben der Lösungen des Luzigenins nicht immer sehr genau sein können, da das hier verwendete Präparat in neutralen wässrigen Lösungen beim Stehen, scheinbar durch Hydrolyse, einer geringfügigen Umsetzung unterworfen war, die durch Ausscheidung eines braunen Niederschlages allmählich zu einer Veränderung der Konzentration der Lösungen führte. Da die Konzentration des Luzigenins aber weitgehend die Helligkeit der Chemiluminescenz beeinflußt, haben wir innerhalb der einzelnen Versuchsreihen immer mit identischen Lösungen gearbeitet, deren Luzigeninkonzentration jedoch nur annähernd $1.5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l war.

1. Einfluß der Laugen- und Peroxydkonzentration.

Der Einfluß der Laugenkonzentration, bei sonst identischen Versuchsbedingungen, auf die Anfangshelligkeit und Lichtsumme der Chemiluminescenz, ist aus dem Verlauf der Abklingungskurven der Abb. 1 ersichtlich. Bei großer Laugenkonzentration (Kurve 1) ist die Anfangshelligkeit groß, sie klingt aber rasch ab, während bei kleiner Laugenkonzentration (Kurven 3 und 4) die anfänglich kleine Helligkeit nur langsam abklingt. Es ist also bei kleiner Laugenkonzentration ein lang dauerndes, schwaches Leuchten, bei großer aber ein kurzes intensiveres Leuchten zu beobachten¹⁾. Es ist das Bestreben vorhanden, die Lichtsumme dabei auf gleicher Höhe zu erhalten, was jedoch nicht voll erreicht wird, vielmehr ist die Lichtsumme bei größerer Laugenkonzentration stets etwas größer. Die Anfangshelligkeiten steigen mit der Laugenkonzentration steiler an als es der linearen Beziehung entspricht (Abb. 1, Kurve 5). Quadratische oder exponentielle Gleichungen scheinen die beobachtete Abhängigkeit der Anfangshelligkeiten von der Laugenkonzentration gleichfalls nicht ganz richtig wiedergeben zu können.

Die Konzentration des Wasserstoffperoxyds hat einen ähnlichen Einfluß auf die Chemiluminescenz des Luzigenins wie die Laugenkonzentration. Auch in diesem Falle werden — wie aus dem Verlauf der Abklingungskurven der Abb. 2 ersichtlich ist — bei größerer Peroxydkonzentration, aber sonst gleichen Versuchsbedingungen, steilere, also rascher abklingende Kurven mit größerer Anfangshelligkeit erhalten, während bei kleinerer Peroxydkonzentration ein schwächeres aber länger dauerndes Leuchten auftritt. Die Anfangshelligkeiten ändern sich bei diesen Versuchen annähernd linear mit der Peroxydkonzentration (Abb. 2, Kurve 5).

¹⁾ Der gleiche Einfluß der Laugenkonzentration geht auch aus den Messungen von O. SCHALES [Ber. dtsh. chem. Ges. 72 (1939) 1157] hervor.

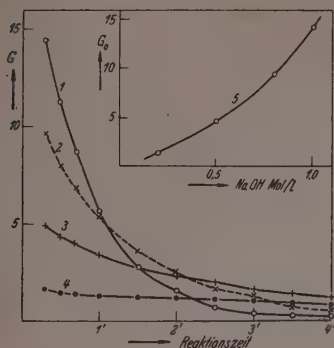


Abb. 1.

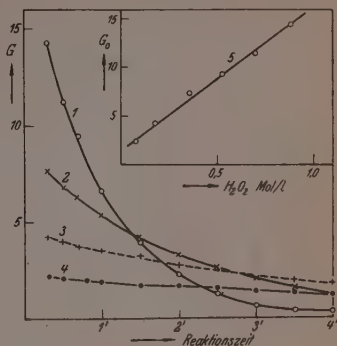


Abb. 2.

Abb. 1. Einfluß der Laugenkonzentration auf die Chemilumineszenz. 1 NaOH 1'0 Mol/l; 2 NaOH 0'8 Mol/l; 3 NaOH 0'5 Mol/l; 4 NaOH 0'2 Mol/l. — H_2O_2 -Konzentration bei allen Versuchen 0'881 Mol/l. — 5 Änderung der Anfangshelligkeit (G_0) mit der Laugenkonzentration.

Abb. 2. Einfluß der Peroxydkonzentration auf die Chemilumineszenz. 1 H_2O_2 0'881 Mol/l; 2 H_2O_2 0'352 Mol/l; 3 H_2O_2 0'176 Mol/l; 4 H_2O_2 0'088 Mol/l. — NaOH -Konzentration bei allen Versuchen 1'0 Mol/l. — 5 Änderung der Anfangshelligkeit (G_0) mit der Peroxydkonzentration.

2. Die Wirkung von Fremdstoffzusatz.

Äthylenglykol und Glycerin. Als Fremdstoffe, welche die Anfangshelligkeit der Chemilumineszenz des Luzigenins erhöhen, also anscheinend positiv katalytisch auf die anregende Reaktion einwirken, wurden zuerst Äthylenglykol und Glycerin verwendet. Beide Verbindungen erhöhen die Anfangshelligkeit der Chemilumineszenz bedeutend — über das Doppelte — wenn ihre Konzentration genügend groß genommen wird. Dabei werden die Abklingungskurven auch diesmal steiler, so daß die Lichtsumme beim Glycerinzusatz nur wenig zunimmt und bei Anwesenheit von Äthylenglykol sogar abnimmt (Abb. 3 und 4). Für die Erklärung der Wirkung dieser Stoffe sind zwei Möglichkeiten gegeben. Sie können katalytisch beschleunigend wirken auf die anregende Reaktion, oder aber wird ihre Wirkung durch die Veränderung der Zähigkeit der Lösung verursacht. Konzentriertere wässrige Lösungen des Äthylenglykols und Glycerins besitzen bekanntlich große Zähigkeit und anderseits wirkt diese begünstigend

auf die Lichtemission bei der Lumineszenz (Fluoreszenz, Phosphoreszenz), indem gewisse Löschungsvorgänge zweiter Art in Lösungen mit großer Zähigkeit teilweise oder vollständig aufgehoben werden¹⁾. Für den Zähigkeitseinfluß als Ursache der Wirkung des Äthylenglykols und Glycerins spricht die Tatsache, daß nur größere Konzentrationen der genannten Stoffe eine bedeutendere Zunahme der Helligkeit der Chemilumineszenz verursachen. im Gegensatz zur gleichen Wirkung der einwertigen Alkohole in

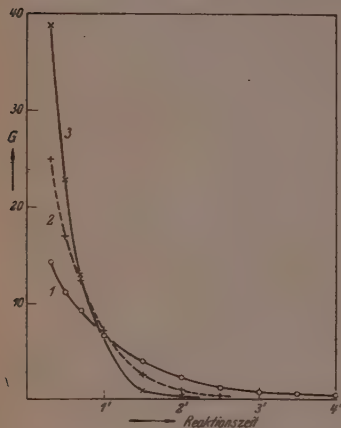


Abb. 3.

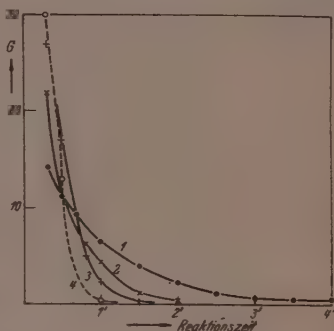


Abb. 4.

Abb. 3. Die Wirkung des Glycerins auf die Chemilumineszenz. 1 ohne Glycerinzusatz; 2 20% Glycerin; 3 40% Glycerin.

Abb. 4. Die Wirkung des Äthylenglykols auf die Chemilumineszenz. 1 ohne Äthylenglykol; 2 1.78 Mol/l Äthylenglykol; 3 3.56 Mol/l Äthylenglykol; 4 7.14 Mol/l Äthylenglykol.

wesentlich geringerer Konzentration. Für die Annahme einer katalytischen Wirkung der mehrwertigen Alkohole kann die Form der Abklingungskurven (steiler Verlauf bei Anwesenheit der Alkohole) angeführt werden, die sogar in bestimmten Fällen eine Abnahme der Lichtsumme zur Folge hat, was bei einem ausschließlichen Zähigkeitseinfluß wohl nicht möglich wäre. Da außerdem festgestellt

¹⁾ Vgl. dazu z. B. S. J. WAWILOW, Acta phys. Polonica 5 (1936) 417. Über den Einfluß der Zähigkeit auf die Chemilumineszenz der TRAUTZschen Reaktion vgl. B. SVESHNIKOFF, Acta physicochim. URSS. 3 (1935) 257.

wurde, daß ein Zusatz von Rohrzucker — der die Zähigkeit der Lösung gleichfalls bedeutend erhöht — kaum auf die Chemiluminescenz einwirkt, kann wohl eine katalytische Beeinflussung der anregenden Reaktion als Ursache der Wirkung des Äthylenglykols und Glycerins als sehr wahrscheinlich angenommen werden. Es ist dabei aber zu bemerken, daß diesen Stoffen eine bedeutend geringere Wirkung zukommt als den einwertigen Alkoholen. — In diesem Zusammenhange ist es von Interesse, darauf

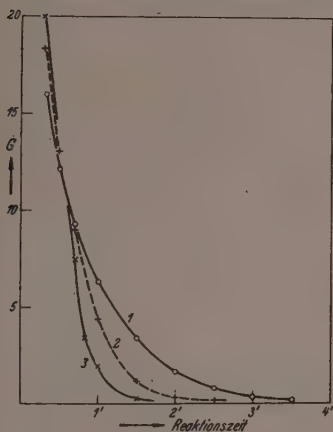


Abb. 5.

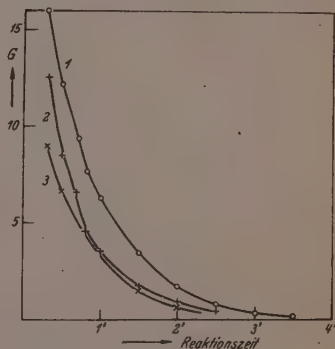


Abb. 6.

Abb. 5. Die Wirkung des Thiosinamins auf die Chemiluminescenz. 1 ohne Thiosinamin; 2 Thiosinamin $3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; 3 Thiosinamin $5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l.

Abb. 6. Die Wirkung des Pyrogallols auf die Chemiluminescenz. 1 ohne Pyrogallol; 2 Pyrogallol $1 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; 3 Pyrogallol $1 \cdot 44 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

hinzuweisen, daß Mannit ohne nennenswerten Einfluß ist auf die Chemiluminescenz des Luzigenins.

Harnstoff, Thiosinamin und Ascorbinsäure. Diese Verbindungen wirken gleichfalls erhöhend auf die Anfangshelligkeit der Chemiluminescenz, bei gleichzeitiger Verminderung der Lichtsumme. Besonders deutlich ist diese Verminderung bei der Wirkung des Thiosinamins zu beobachten (Abb. 5), das die Anfangshelligkeit nur wenig erhöht und gleichzeitig sehr steile Abklingungskurven verursacht. Die *l*-Ascorbinsäure erhöht etwas mehr die Anfangshelligkeit (bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l von 16.0 ohne Zusatz

auf 21.5) und der Harnstoff wirkt in gleichem Sinne, aber bedeutend schwächer (1.0 Mol/l Harnstoff erhöht die Anfangshelligkeit von 16.0 auf 19.2). Diese verhältnismäßig schwache positiv-katalytische Wirkungen bestätigen die Feststellung, daß Reduktionsmittel allgemein die Anfangshelligkeit der Chemilumineszenz des Luzigenins erhöhen.

Salicylsäure, Nicotinsalicylat, Pyrogallol. Diese Verbindungen wirken auslöschend auf die Helligkeit der Chemilumineszenz des Luzigenins und vermindern gleichzeitig auch die Lichtsumme.

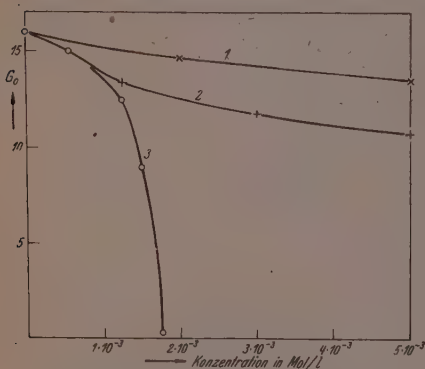


Abb. 7. Abnahme der Anfangshelligkeit (G_0) mit der Konzentration der Fremdstoffe.

1 Salicylsäure, 2 Nicotinsalicylat, 3 Pyrogallol.

Die ersten zwei Verbindungen wirken verhältnismäßig schwach — die Salicylsäure bedeutend schwächer als das Phenol — aber sonst so wie die anderen Inhibitoren, die Lichtsumme gleichmäßig und die Anfangshelligkeit gesetzmäßig herabsetzend (Abb. 7, Kurve 1 und 2). Beim Pyrogallol (Abb. 6) spielt wieder — wie bei den anderen Polyphenolen — die leichte Oxydierbarkeit eine gewisse Rolle, was besonders im eigenartigen Einfluß der Kon-

zentration auf den Löschvorgang zum Ausdruck kommt. Bei kleiner Pyrogallolkonzentration ist auch die Löschung verhältnismäßig gering, sie nimmt dann aber sehr stark mit der Konzentration zu. Für die Änderung der Anfangshelligkeit mit der Konzentration des Pyrogallols ergibt sich deshalb nicht der übliche exponentielle Abfall, sondern ein Kurvenverlauf wie ihn die Kurve 3 der Abb. 7 wiedergibt. Dieses eigenartige Verhalten des Pyrogallols — das wohl auch mit der dunkeln Farbe der Oxydationsprodukte desselben zusammenhängt — hat zur Folge, daß in Lösungen, deren Pyrogallolkonzentration größer als $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l ist, überhaupt keine Lumineszenz wahrgenommen wird.

3. Ist eine sensibilisierte Luminescenz des Luzigenins nachweisbar?

Als sensibilisierte Fluorescenz der Gase bezeichnet man nach G. CARIO und J. FRANCK¹⁾ die Umwandlung der Anregungsenergie der Atome eines Gases in Anregungsenergie der Atome eines anderen Zusatzgases beim Zusammenstoßen derselben (FRANCKsche Stöße zweiter Art). Diese Erscheinung, die zu einer charakteristischen Veränderung des Fluoreszenzspektrums bei Anwesenheit der Fremdgase führt, hat man besonders bei Zusatz verschiedener Metaldämpfe zu Quecksilberdampf, der durch Lichteinstrahlung angeregt war, beobachtet und eingehend erforscht²⁾. Die analoge Erscheinung der sensibilisierten Fluorescenz in Flüssigkeiten (Lösungen) wurde bisher kaum mit Sicherheit nachgewiesen³⁾, vielmehr scheint die Anregungsenergie bei Stößen zweiter Art im flüssigen Medium stets in Wärmebewegung der Stoßpartner (Löschung der Fluorescenz) oder in chemische Energie (sensibilisierte photochemische Reaktionen) verwandelt zu werden. Ja es besteht die Möglichkeit, daß bei der eigentlichen Fluoreszenzlöschung in Lösungen die Umwandlung der Anregungsenergie in Wärme auch vermittels eines (rückläufigen) chemischen Vorganges erfolgt, wodurch dann bei Stößen zweiter Art in Flüssigkeiten die Anregungsenergie überhaupt nur auf chemischem Wege verwandelbar wäre⁴⁾. Nun hat kürzlich O. SCHALES⁵⁾ festgestellt, daß das blaue Leuchten der Chemiluminescenz des Luminols (3-Aminophthalsäurehydrazid) bei Zusatz von Luzigenin in das grüne Leuchten des letzteren umschlägt, auch wenn die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß durch die, durch Hämin katalysierte Redoxreaktion direkt vorwiegend nur die blau leuchtenden Moleküle (Ionen) der Luminols angeregt werden. Sowohl SCHALES als auch besonders B. TAMAMUSHI⁶⁾ deuten diese Beobachtung als eine sensibilisierte Chemiluminescenz in Lösung, wobei letzterer als Beweis für diese Annahme hauptsächlich die spektrale Lage des emittierten Lichtes anführt. Mit Rücksicht auf die grundlegende Bedeutung eines ein-

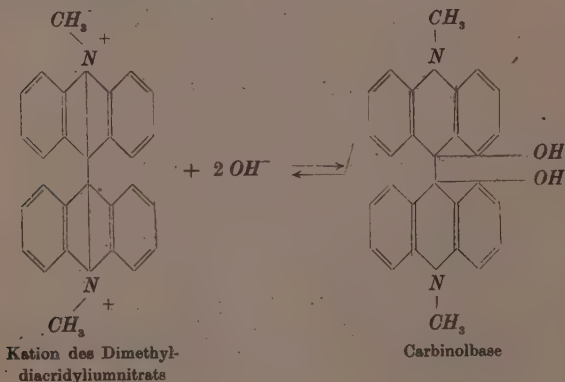
¹⁾ G. CARIO und J. FRANCK, Z. Physik 11 (1922) 161; 17 (1923) 202. ²⁾ Vgl. z. B. W. HANLE, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik 9, Abschn. III, S. 45. ³⁾ Lediglich J. PERRIN und CHOCROUM beschreiben einen Versuch dieser Art [C. R. Acad. Sci. Paris 189 (1929) 1213] indem sie Lösungsgemische von Fluoresceinblau (rote Fluorescenz) und Phenosafranin (grüne Fluorescenz) mit grünem Licht bestrahlten — das vom Fluoresceinblau nicht absorbiert wird — und dabei rote Fluorescenz beobachten konnten. ⁴⁾ Vgl. auch J. FRANCK und H. LEVI, Z. physikal. Chem. (B) 27 (1934) 409. ⁵⁾ O. SCHALES, Ber. dtsch. chem. Ges. 72 (1939) 1155. ⁶⁾ B. TAMAMUSHI, Naturwiss. 28 (1940) 722.

wandfreien Nachweises der sensibilisierten Lumineszenz in Lösungen haben wir versucht, die Beobachtung von SCHALES sowie die Deutung derselben etwas näher zu erforschen.

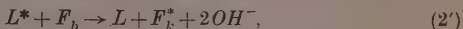
Was zunächst die theoretische Seite der Frage betrifft, so formuliert TAMAMUSHI die sensibilisierte Chemilumineszenz für diesen Fall folgendermaßen:



wobei mit L die Moleküle des Luminols, mit F die des Luzigenins im Grundzustand und mit L^* bzw. F^* die angeregten Moleküle derselben Stoffe bezeichnet werden, ε ist schließlich die von der Redoxreaktion geleistete Anregungsenergie. Bei dieser mehr summarischen Formulierung ist aber der Einfluß der Azidität der Lösung nicht berücksichtigt, der sich sowohl beim Luminol als auch beim Luzigenin in dem Sinne geltend macht, daß diese Stoffe in sauren und neutralen Lösungen in fluoreszenzfähiger Form vorhanden sind und in alkalischen Lösungen chemilumineszieren können, aber nicht fluoreszieren. Lassen wir die Reaktion (1) obiger Formulierung, die tatsächlich ausgehend von den Anionen der Enolform des Luminols auf einem sicherlich viel komplizierterem Wege zu den angeregten fluoreszenzfähigen elektrisch neutralen Molekülen der Ketoform (L^*) führt, außer Betracht, so ist zu beachten, daß in den Lösungen des Luzigenins folgendes Gleichgewicht besteht:



Nur das Kation des Luzigenins ist fluoreszenzfähig, während in alkalischen Lösungen vorwiegend die Carbinolbase vorhanden ist. Bezeichnen wir ersteres mit F_k und letztere mit F_b , so wäre die Reaktion (2) obigen Schemas, also auch der wesentlichste Vorgang der sensibilisierten Chemiluminescenz, zu schreiben:



d. h. bei den Stößen zweiter Art müßte gleichzeitig mit der Anregung des Luzigenins auch eine Umwandlung des Moleküls in das fluoreszenzfähige Kation vor sich gehen. Ein solcher Vorgang erscheint zwar prinzipiell nicht unmöglich, er ist jedoch sicher viel unwahrscheinlicher als die bisher in Lösungen experimentell kaum realisierte Anregung eines bereits in fluoreszenzfähiger Form vorhandenen Moleküls beim Stoß.

Zur experimentellen Prüfung haben wir nun vorerst die Fluoreszenzfähigkeit wässriger Lösungen des Luzigenins als Funktion der Konzentration des Na_2CO_3 festgestellt. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 1 verzeichnet (ϕ = relative Fluoreszenzhelligkeit) und es ist ersichtlich, daß mit zunehmender Sodakonzentration ϕ stark abnimmt, aber auch in ausgesprochen alkalischen Lösungen noch immer eine beträchtliche Fluoreszenzfähigkeit vorhanden ist. Die Konzen-

Tabelle 1.

Na_2CO_3 Mol/l	—	0'0047	0'0094	0'0189	0'0471	0'0943
ϕ	100	49'0	33'2	24'0	12'5	8'1

tration des Na_2CO_3 betrug beim Versuch von SCHALES 0'0086 Mol/l, und für diese Konzentration berechnet sich ϕ aus den Zahlenwerten der Tabelle 1 durch Intrapolation zu 36'0. Daraus folgt, daß beim genannten Versuch etwas über ein Drittel des vom Luzigenin absorbierten blauen und violetten Lichtes der Chemiluminescenz des Luminols wieder als vorwiegend grünes Fluoreszenzlicht des Luzigenins in Erscheinung tritt. Tatsächlich läßt sich die Fluorescenz des Luzigenins auch sehr schön durch die Chemiluminescenzstrahlung des Luminols anregen, beim Versuch mit Lösungen beider Stoffe in getrennten Gefäßen. Den quantitativen Verlauf der Absorption des Lumineszenzlichtes des Luminols durch Luzigenin gibt die Kurve 1 der Abb. 8 wieder, die wir für verschiedene Luzigeninkonzentrationen durch fluorometrische Messungen erhalten haben. Aufgetragen ist bei

dieser Darstellung die Durchlässigkeit (D) in Prozenten, für 1 cm Schichtdicke, in Abhängigkeit von der Luzigeninkonzentration. Es ist ersichtlich, daß die Absorption einem Grenzwert zustrebt, der bei etwa 41 % liegt und also für Konzentrationen höher als $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l als konstant betrachtet werden kann. Von einer Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes ist natürlich keine Rede, da sich die Messungen auf polychromatisches Licht beziehen. Der Wert von 41 % ist der Anteil der Gesamtstrahlung des Luminols, welcher vom Luzigenin absorbiert werden kann, der Rest von 59 % ist grünes und noch längerwelliges Licht, das vom Luzigenin durchgelassen wird. Für den SCHALESSchen Versuch ergibt sich aus diesen Ergebnissen folgende Rechnung: 41 % der vom Luminol emittierten Strahlung wird vom Luzigenin absorbiert, ein Drittel davon — genauer 36 % — wird wieder in Fluoreszenzlicht des Luzigenins verwandelt¹⁾, so daß durch diesen Vorgang eine Verminderung der relativen Helligkeit der Lumineszenzstrahlung des Luminols von 100 auf 73·4 anzunehmen ist; gleichzeitig verschwindet aber der blaue und violette Anteil aus dem Spektrum der Lumineszenzstrahlung und diese erscheint also vorwiegend grün. Nimmt man nun Stöße zweiter Art zwischen den blauen bzw. violetten Licht emittierenden Molekülen des Luminols und den Molekülen des Luzigenins an, die zu sensibilisierter Lumineszenz führen, so wird die Absorption natürlich kleiner, weil die Anregungsenergie des Luminols bereits während der Verweilzeit in vorwiegend grünes, einer Absorption durch Luzigenin nicht zugängliches Licht transformiert wird. Unter der Voraussetzung, daß die Ausbeute dieser Stöße im Sinne der Lichtemission größer als 0·36 ist, ergibt sich eine Zunahme der Helligkeit des Lumineszenz von dem oben errechneten Wert von 73·4 bis zu höchstens 100, welcher Wert zu erhalten wäre, wenn die Absorption vollkommen zu vernachlässigen ist und die Ausbeute der Stöße für die Lichtemission 1·0 betragen würde. Kurz zusammenfassend kann man sagen, daß beim Vorhandensein einer sensibilisierten Chemilumineszenz (Stöße zweiter Art mit großer Lichtausbeute), ein Luzigeninzusatz die Gesamthelligkeit der Chemilumineszenz des Luminols überhaupt nicht oder nur um einen kleinen Betrag — weniger als um 26·6 % — herabsetzen dürfte. Das Experiment zeigt jedoch, daß dies keineswegs zutrifft. Wir haben bei

¹⁾ Es ist dabei vorausgesetzt, daß die Fluoreszenzausbeute der neutralen wässrigen Lösungen des Luzigenins 1·0 beträgt, was mit Rücksicht auf die sehr intensive Fluoreszenz dieses Stoffes zumindest näherungsweise sicher zutrifft.

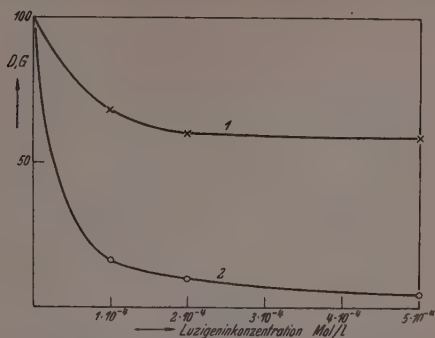


Abb. 8. Kurve 1: Absorption des Lumineszenzlichtes des Luminols durch Luzigeninlösungen verschiedener Konzentration (D = Durchlässigkeit in Prozenten). Kurve 2: Herabsetzung der Anfangshelligkeit (G_0 in Prozenten) der Chemilumineszenz des Luminols durch Luzigeninzusatz in verschiedener Konzentration.

einer größeren Anzahl von Versuchen, die sowohl mit Hämin als auch mit Hämoglobin bzw. Kalium-Eisen(III)-cyanid als Katalysator durchgeführt wurden, immer wieder festgestellt, daß ein Luzigeninzusatz sowohl die Anfangshelligkeit als auch die Lichtsumme der Chemilumineszenz des Luminols um bedeutend höhere Beträge herabsetzt als obiger Rechnung entspricht. Ein solcher Versuch, der mit Hämin als Katalysator annähernd bei den von SCHALES angegebenen Versuchsbedingungen vorgenommen wurde, ergab den Verlauf der Abklingungskurven der Abb. 9. Die Kurve 1 wurde nur mit Luminol und die Kurve 2 bei Zusatz von $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Luzigenin erhalten. Es ergibt sich eine Herabsetzung der Anfangshelligkeit um 83,5% und der Lichtsumme um etwa 61%. Die grüne

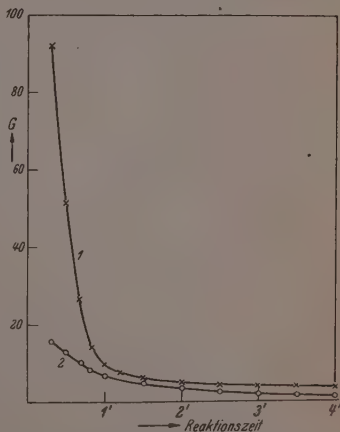


Abb. 9. Abklingungskurven der Chemilumineszenz des Luminols. 1 ohne Luzigeninzusatz; 2 mit $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Luzigenin.

Lumineszenz ist dabei schön zu beobachten. Auch bei größeren Laugenkonzentrationen setzt ein Luzigeninzusatz die Helligkeit der Chemilumineszenz des Luminols stets weitgehend herab. Die Kurve 2 der Abb. 8 zeigt diese Herabsetzung der Anfangshelligkeit für verschiedene Luzigeninkonzentrationen¹⁾.

Alle diese Versuchsergebnisse besagen, daß Stöße zweiter Art zwischen den angeregten Luminolmolekülen und den Luzigeninmolekülen tatsächlich stattfinden, die Anregungsenergie wird dabei aber nicht zur Anregung des Luzigenins verwendet, sondern wohl ausschließlich auf irgendeinem Wege in Wärmebewegung der Stoßpartner verwandelt. Auch das Luzigenin verhält sich also in dieser Beziehung so wie die anderen fluorescierenden Stoffe und eine sensibilisierte Lumineszenz in Lösungen ist auch in diesem Falle nicht nachweisbar.

Herrn Prof. Dr. J. PLOTNIKOW danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Mitteln des Instituts.

¹⁾ Bei diesen Messungen und Berechnungen war vorausgesetzt, daß die Empfindlichkeit des verwendeten Photoelementes für blaues und violettes Licht die gleiche ist als für grünes. Dies trifft aber genau nicht zu, vielmehr steigt die Empfindlichkeit in dem fraglichen Spektralbereich mit zunehmender Wellenlänge etwas an. Daraus folgt aber, daß die tatsächliche Herabsetzung der Helligkeit der Lumineszenz des Luminols durch Luzigeninzusatz noch etwas größer ist.

Zagreb, Kroatien, Physikalisch-chemisches Institut d. Technischen Fakultät der Universität.

Die Polymerisation von Methacrylsäure-methylester unter Einwirkung von Benzoylperoxyd.

(Über die Kinetik der Kettenpolymerisation. XIV¹⁾.)

Von

G. V. Schulz und F. Blaschke.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

• (Eingegangen am 17. 10. 41.)

Um den Mechanismus der polymerisationsauslösenden Wirkung von Peroxyd auf Methacrylsäureester zu ermitteln, wird die Polymerisationsgeschwindigkeit und der mittlere Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von den Konzentrationen des Peroxydes und des Monomeren, sowie der Temperatur und der Zeit gemessen. Im unverdünnten Zustand geht die Reaktion nach einer fast stationären Vorperiode in eine Explosion über. Der Reaktionsmechanismus in der Vorperiode kann nach den Methoden der chemischen Kinetik ermittelt werden. In Benzollösung bis zur Konzentration von etwa 40% ist die Reaktion bis zu vollständigem Umsatz „stationär“.

Für Reaktionsgeschwindigkeit und Polymerisationsgrad gilt im Temperaturbereich zwischen 30° und 120° C die ARRHENIUSsche Gleichung. Bei höherer Temperatur zerfällt das Peroxyd, so daß die Geschwindigkeit zurückgeht. Die Bruttogeschwindigkeit ist der Wurzel aus der Peroxydkonzentration proportional. Die beim Styrol gefundene umgekehrte Proportionalität zwischen Polymerisationsgrad und Wurzel aus der Peroxydkonzentration trifft beim Methacrylsäureester nicht zu.

Aus den Versuchen ergibt sich folgender Reaktionsmechanismus. Der Primärakt zerfällt in zwei Stufen. Zunächst bildet sich aus Peroxyd und Monomerem in einem vorgelagerten Gleichgewicht ein Zwischenprodukt, das sich dann in einer nach der ersten Ordnung verlaufenden Reaktion in das aktive Primärprodukt umlagert. Letzteres lagert fortlaufend unter Aufrechterhaltung des aktiven Zustandes weitere Moleküle an (Wachstumsreaktion). Im Kettenabbruch wirken zwei unabhängige Reaktionen nebeneinander: Gegenseitiger Kettenabbruch und „Übertragungsreaktion“. Letztere besteht darin, daß ein monomeres Molekül eine Kette absättigt (z. B. durch Abgabe eines *H*-Atoms) und hierbei in einen Radikalzustand übergeht, welcher Anlaß zu weiterem Kettenwachstum gibt.

Durch Integration der die Reaktionsordnung angehenden Geschwindigkeitsgleichungen über die Zeit erhält man Funktionen, die den Polymerisationsverlauf (und auch den Polymerisationsgrad) im gelösten Zustand bis zu etwa 80% Umsatz richtig wiedergeben.

Die Auffassung, daß das Peroxyd in Radikale zerfällt, die dann die Reaktionsketten anregen, wird widerlegt.

¹⁾ XIII. Mitteilung über Kettenpolymerisationen: G. V. SCHULZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **74** (1941) 1766; gleichzeitig 284. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. 283. Mitteilung Ber. dtsh. chem. Ges. **74** (1941) 1766.

I. Einleitung.

In einer früheren Untersuchung¹⁾ ergab sich folgender Reaktionsmechanismus für die beschleunigende Wirkung von Benzoylperoxyd auf die Polymerisation des Styrols: Das Peroxyd bildet zunächst in einem vorgelagerten Gleichgewicht eine Additionsverbindung mit dem Styrol. Diese lagert sich in einem nach der ersten Ordnung verlaufenden Prozeß in ein aktives Produkt um, das unter Aufrechterhaltung des aktiven Zustandes fortlaufend weitere Monomere anlagert (Wachstumsreaktion). Die Reaktionskette wird schließlich dadurch unterbrochen, daß zwei im Wachstum befindliche Moleküle miteinander reagieren, wahrscheinlich, indem sie sich miteinander vereinigen. Der reaktionsfähige Zustand ist als ein Radikalzustand anzusehen, wie aus Versuchen über die polymerisationsanregende und kettenabbrechende Wirkung freier Radikale geschlossen werden muß²⁾.

CUTHBERTSON, GEE und RIDEAL³⁾ stellten später den gleichen Reaktionsmechanismus für die Polymerisation des Vinylacetates bei Einwirkung von Benzoylperoxyd auf. Eine Induktionsperiode im Anfangsstadium der Reaktion erklärten sie damit, daß die Zwischenverbindung sich relativ langsam bildet. KAMENSKAJA und MEDWED⁴⁾ fanden im Gegensatz zu den englischen Autoren keine Induktionsperiode und änderten auch in anderer Hinsicht den Reaktionsmechanismus ab. Vor allem nehmen sie an, daß die Menge der Zwischenverbindung nicht durch das thermodynamische Gleichgewicht wie beim Styrol bestimmt ist, sondern sehr rasch abreagiert (VAN 'T HOFFscher Zwischenkörper), und daß ferner der Übergang des Zwischenkörpers in das aktive Primärprodukt eine bimolekulare Reaktion desselben mit dem Monomeren ist. Wegen der noch bestehenden Widersprüche zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Bearbeiter kann die Polymerisation des Vinylacetates noch nicht als vollständig aufgeklärt angesehen werden. Auch sind die Molekulargewichtsbestimmungen in den bisher vorliegenden Arbeiten noch mit systematischen Fehlern behaftet, da sie nach der viscosimetrischen

¹⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 246.

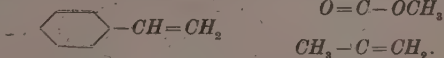
²⁾ G. V. SCHULZ und G. WITTIG, Naturwiss. **27** (1939) 386, 457. G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 385. G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. **47** (1941) 265.

³⁾ A. C. CUTHBERTSON, G. GEE und E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) **170** (1939) 300.

⁴⁾ S. KAMENSKAJA und S. MEDWED, Acta physikochim. USSR. **13** (1940) 565.

Methode ohne Kontrolle durch osmotische Bestimmungen ausgeführt wurden¹⁾.

Eine reaktionskinetische Analyse der beschleunigenden Wirkung von Peroxyden auf die Polymerisation von Methacrylsäure-methylester erschien uns aus folgenden Gründen als wünschenswert. Eine Betrachtung der Formelbilder von Styrol und Methacrylsäureester zeigt, daß diese Verbindungen sich sehr stark voneinander unterscheiden:



Für den Fall, daß die Peroxybeschleunigung auf verschiedenen Wegen vor sich gehen kann, ist daher anzunehmen, daß sich derartige Unterschiede besonders bei einem Vergleich dieser beiden Verbindungen zeigen müßten. Ferner neigt der Methacrylsäureester im Gegensatz zum Styrol zu explosionsartigem Polymerisationsverlauf, und es war von Interesse zu sehen, ob dieses an einer grundsätzlich anderen Einwirkungsart des Peroxydes liegt.

Die Untersuchung, über die nachfolgend berichtet wird, hat — das sei vorweggenommen — zu dem Ergebnis geführt, daß das Peroxyd beim Methacrylsäureester nach grundsätzlich dem gleichen Mechanismus wie beim Styrol die Polymerisation anregt. Die Explosionsneigung des Methacrylsäureesters beruht auf sekundären Effekten, die sich von dem eigentlichen Anregungsmechanismus des Peroxydes abtrennen lassen²⁾. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, die vielfach geäußerte Auffassung, daß die Peroxyde durch primären Zerfall in Radikale die Reaktionsketten anregen, noch einmal einer genauen Prüfung zu unterwerfen. Es ergab sich dabei, daß diese Annahme im Widerspruch zu der tatsächlich aufgefundenen Abhängigkeit der Geschwindigkeitsgrößen von der Konzentration des Monomeren und des Peroxydes (und auch von der Temperatur) steht und daher abzulehnen ist³⁾.

¹⁾ H. STAUDINGER und H. WARTH [J. prakt. Chem. **155** (1940) 261] zeigten durch Vergleich osmotischer und viscosimetrischer Bestimmungen, daß die Beziehung zwischen Molekulargewicht und spezifischer Viscosität bei Polyvinylacetaten nicht linear ist. Da diese Voraussetzung aber den viscosimetrischen Bestimmungen der oben erwähnten Autoren zugrunde lag, sind die von diesen angegebenen Molekulargewichte unrichtig, und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen ohne sichere Grundlage. ²⁾ G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, Z. Elektrochem. **47** (1941) 749. ³⁾ Auch CUTHBERTSON, GEE und RIDEAL (loc. cit.) sowie KAMENSKAJA und MEDWEDEV (loc. cit.) kommen auf Grund ihrer Versuche zu einer Ablehnung dieser Auffassung.

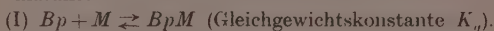
Man kann daher die Frage aufwerfen, ob der Zerfall der Peroxyde in Radikale, der von verschiedenen Autoren¹⁾ auf Grund der Reaktionen dieser Verbindungen mit Lösungsmitteln angenommen wurde, nicht unzutreffend und die älteren Vorstellungen, die von WIELAND²⁾, BÖESEKEN und HERMANS³⁾ über diese Reaktionen entwickelt worden sind, die richtigeren sind. Auch die von den die Radikalauffassung vertretenden Autoren geforderte Analogie zwischen dem thermischen Zerfall der Azoverbindungen und der Peroxyde erscheint auf Grund der bei der Polymerisation erhaltenen Ergebnisse als unzutreffend. Denn, wie früher gezeigt wurde⁴⁾, lassen sich Azoverbindungen thermisch und optisch in Radikale spalten, die dann in übersichtlicher Weise Ketten anregen und abbrechen, während die polymerisationsfördernde Wirkung der Peroxyde ohne primären Zerfall dieser Verbindungen in Radikale vor sich geht. Auch greifen die Peroxyde im Gegensatz zu den Radikalen nicht in den Kettenabbruch ein⁵⁾.

Die in dieser Untersuchung angewandten experimentellen Methoden sind in einer vorangegangenen Arbeit von uns beschrieben worden⁶⁾. Dort wurde auch nachgewiesen, daß es sich um eine homogene Reaktion handelt. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden viscosimetrisch durchgeführt und basieren auf ausgedehnten viscosimetrischen und osmotischen Messungen, über die der eine von uns mit A. DINGLINGER an anderer Stelle⁷⁾ berichtet hat. Ein kurzer Überblick über die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ist bereits an anderer Stelle gegeben worden⁸⁾.

II. Allgemeiner Reaktionsverlauf im unverdünnten Zustand.

Die Polymerisation des Styrols unter Einwirkung von Benzoylperoxyd läßt sich durch folgendes Reaktionsschema⁵⁾ wiedergeben:

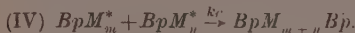
A. Primärakt:



B. Wachstumsreaktion:



C. Abbruchreaktion:



1) Vgl. D. H. HEY u. A. W. WATERS, Chem. Rev. **21** (1937) 169. 2) H. WIELAND und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **480** (1930) 157; **513** (1934) 93. 3) BÖESEKEN und HERMANS, Liebigs Ann. Chem. **519** (1935) 133. P. H. HERMANS, Rec. trav. chim. Pays-Bas **54** (1935) 760. 4) G. V. SCHULZ, Naturwiss. **27** (1939) 695. Z. Elektrochem. **47** (1941) 265, 618. 5) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 246. 6) G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, Z. physik. Chem. (B) **50** (1941) 305. 7) G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, J. prakt. Chem. **158** (1941) 136. 8) G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, Z. Elektrochem. **47** (1941) 749.

Hierin bedeuten Bp das Benzoylperoxyd, M ein Molekül des Monomeren, BpM die im Gleichgewicht (I) vorliegende Zwischenverbindung, BpM^* das aktive Primärprodukt, BpM_n^* ein wachsendes und $BpM_{m+n}Bp$ ein fertiges Molekül¹⁾.

Aus obigem Schema lassen sich folgende Reaktionsgleichungen ableiten. Zwischen Bruttogeschwindigkeit v_{Br} und Peroxydkonzentration c_{per} gilt

$$v_{Br} = \alpha \sqrt{c_{per}} \quad (1)$$

Die reaktionskinetische Kettenlänge ν hängt folgendermaßen von der Peroxydkonzentration ab

$$\nu = \beta / \sqrt{c_{per}} \quad (2)$$

Ferner gilt für den Fall, daß der mittlere Polymerisationsgrad P gleich der reaktionskinetischen Kettenlänge ist,

$$P = \beta / \sqrt{c_{per}} \quad (2a)$$

Die Bedeutung der Konstanten α und β wird im nächsten Abschnitt behandelt.

Beim Styrol erwiesen sich die Gleichungen (1) und (2a) als zutreffend. Um ihre Gültigkeit beim Methacrylsäureester zu untersuchen,

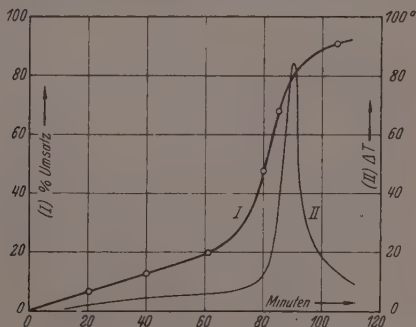


Abb. 1. Verlauf der Polymerisation (I) und der Temperaturerhöhung (II) bei 70° und Zusatz von 0.3% Benzoylperoxyd.

ist zunächst noch eine Schwierigkeit zu überwinden. Es zeigte sich nämlich, daß die Polymerisation nach einer annähernd stationären Vorperiode in eine Explosion übergeht, wie Abb. 1 erkennen läßt. Bis

¹⁾ Diese Formel wird durch unveröffentlichte Versuche von W. KERN und H. KÄMMERER wahrscheinlich gemacht.

zu einem Umsatz von etwa 20% geht die Polymerisation ruhig vor sich, um sich dann unter starker Temperaturerhöhung explosionsartig zu beschleunigen¹⁾.

Um die Kinetik der Peroxydwirkung zu untersuchen, kommt von vorn herein nur die Vorperiode in Frage, da im nichtstationären Bereich die Verhältnisse zu unübersichtlich werden. Es mußte daher zunächst festgestellt werden, mit welcher Näherung die Geschwindigkeitsverhältnisse in der Vorperiode als stationär zu behandeln sind. Einige in dieser Richtung gemachte Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Polymerisationsverlauf im Anfangsstadium.

c_{per} %	Temp. °C	Zeit Min.	Umsatz %	$v_{Br} \cdot 10^5$ Mol. l ⁻¹ . sec ⁻¹
0.01	50	225	2.36	1.65
		435	4.71	1.70
		480	5.26	1.72
0.30	50	103	5.40	8.25
		206	11.46	9.26
0.30	70	19	6.39	52.9
		39	12.61	50.9
1.0	70	9	5.71	100
		19	12.76	106
4.0	50	34	7.53	34.85
		69	15.86	36.15

Man sieht, daß bis zu einem Umsatz von etwa 10% die Reaktionsgeschwindigkeit zwar etwas ansteigt, daß man jedoch keinen großen Fehler macht, wenn man sie als konstant behandelt. Bei den folgenden Berechnungen sind daher nur die Anfangsgeschwindigkeiten berücksichtigt, wobei aus den erwähnten Gründen eine Genauigkeit von mehr als $\pm 5\%$ nicht zu erwarten ist. Die angegebenen Geschwindigkeitswerte sind in der Regel Mittelwerte aus vier Einzelversuchen mit Umsätzen von 5 bis 10%.

Als nächstes wurde die Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit und des Polymerisationsgrades von der Temperatur untersucht. Es wurde hierbei der unverdünnten Ausgangssubstanz 0.15% Benzoylperoxyd zugesetzt. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

¹⁾ Es konnte nachgewiesen werden, daß es sich hierbei nicht um eine Wärmeexplosion, sondern um eine Kettenexplosion handelt. G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, Z. Elektrochem. 47 (1941) 749.

Tabelle 2. Bruttogeschwindigkeit und Polymerisationsgrad \bar{P} in Abhängigkeit von der Temperatur bei Zusatz von 0'15% Benzoylperoxyd.

Temp. ° C	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$v_{Br} \cdot 10^5$	$\log v_{Br}$	\bar{P}	$\log \bar{P}$
30	3'300	0'70	0'845—6	15400	4'188
50	3'096	5'57	0'746—5	8600	3'898
70	2'916	34'2	1'534—5	3690	3'557
90	2'755	171	2'233—5	1800	3'255
110	2'611	752	2'876—5	1150	3'061
130	2'481	1110	3'045—5	810	2'908
150	2'364	867	2'938—5	630	2'800
170	2'262	727	2'862—5	680	2'832

Wie früher¹⁾ gezeigt wurde, ist für diese beiden Größen die Gültigkeit der ARRHENIUSSchen Gleichung zu erwarten; es sollte also

$$\log v_{Br} = \text{const} - Q_{Br}/4'57T \quad (3)$$

und

$$\log \bar{P} = \text{const} + Q_P/4'57T \quad (4)$$

sein. Wie Abb. 2 zeigt, sind diese beiden Beziehungen im Temperaturbereich von 30° bis 120° gut erfüllt. Oberhalb dieser Temperatur tritt

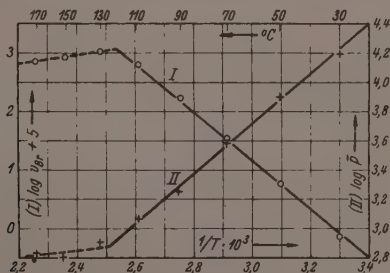


Abb. 2. Bruttogeschwindigkeit (I) und mittlerer Polymerisationsgrad (II) in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur.

keine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit und keine Herabsetzung des mittleren Polymerisationsgrades mehr ein. Das liegt daran, daß das Peroxyd sich zersetzt (was auch an der Gasentwicklung erkennbar ist), und dann die Polymerisation nicht mehr anregt. Aus der Neigung der Kurve für die Bruttogeschwindigkeit ergibt sich

¹⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187. G. V. SCHULZ, Erg. d. exakt. Naturwiss. **17** (1938) 367.

$Q_{Br} = 19.3$ kcal/Mol. Diese „Bruttoaktivierungsenergie“ ist natürlich eine aus den Aktivierungsenergien der Teilprozesse zusammengesetzte Größe. Ferner ist $Q_p = 8.6$ kcal/Mol.

Tabelle 3. Bruttogeschwindigkeit und Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der Peroxydkonzentration.

c_{per} % Mol/l		$v_{Br} \cdot 10^6$	\bar{P}	$\sqrt{c_{per}}$	$\frac{v_{Br}}{\sqrt{c_{per}}} \cdot 10^3$	$\bar{P} \sqrt{c_{per}}$
Versuche bei 50° C						
0.01	0.00039	1.69	16720	0.01975	0.856	330
0.15	0.00585	5.57	8600	0.0765	0.728	658
0.30	0.0117	8.75	6220	0.108	0.810	672
1.0	0.0390	15.1	3780	0.195	0.765	748
2.0	0.0780	21.3	2940	0.279	0.765	820
4.0	0.156	34.8	2210	0.395	0.884	872
Versuche bei 70° C						
0.01	0.00039	10.2	9760	0.01974	5.16	193
0.15	0.00585	34.2	3690	0.0765	4.48	282
0.30	0.0117	51.7	2760	0.108	4.79	298
1.0	0.0390	104	1730	0.195	5.25	342
2.0	0.0780	147	1400	0.279	5.27	391
4.0	0.156	191	942	0.395	4.84	372

In der Tabelle 3 ist die Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit und des mittleren Polymerisationsgrades von der Konzentration des zugesetzten Benzoylperoxydes eingetragen. In den beiden letzten Spalten sind die Gleichungen (1) und (2a) nachgeprüft. Es zeigt sich, daß (1) innerhalb der Fehlergrenzen gültig ist, dagegen nicht Gleichung (2a), da sonst das Produkt $\bar{P} \cdot \sqrt{c_{per}}$ konstant sein müßte.

Im Zusammenhang mit den im nächsten Abschnitt beschriebenen Versuchen läßt sich dieser Befund dadurch deuten, daß der bisher angenommene Reaktionsmechanismus noch durch eine sogenannte Übertragungsreaktion zu ergänzen ist¹⁾. Diese besteht darin, daß eine wachsende Kette in der Weise abgebrochen wird, daß gleichzeitig das Wachstum einer neuen angeregt wird. Das kann z. B. dann eintreten, wenn das dreiwertige C-Atom am Ende einer wachsenden Kette einem monomeren Molekül ein H-Atom wegnimmt, wodurch dieses in einen Radikalzustand übergeführt wird, der Anlaß zu neuem Kettenwachstum gibt. Die reaktionskinetische Kettenlänge wird hierdurch nicht verändert, nur läuft eine Reaktionskette über mehrere Makromole-

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379. M. W. MELVILLE, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 258. P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 258.

küle. Infolgedessen wird durch die Übertragungsreaktion zwar der mittlere Polymerisationsgrad jedoch nicht die Bruttogeschwindigkeit beeinflusst¹⁾.

Faßt man Gleichung (1) und (3) zusammen und setzt die aus den Versuchen berechneten Konstanten ein, so erhält man

$$v_{Br} = 8.81 \sqrt{c_{per}} e^{-193/RT} \cdot 10^9 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}. \quad (5)$$

Hierbei ist c_{per} in Prozenten gerechnet. In Abb. 3 sind sämtliche Versuche aus den Tabellen 1 bis 3 (ergänzt um einige weitere Daten) graphisch aufgetragen. Die Linien sind nach (5) berechnet. Man sieht, daß im Temperaturgebiet von 30° bis 120° C bei Peroxydkonzentrationen von 0.01 bis 4.0% Gleichung (5) erfüllt ist.

Es sei noch kurz auf eine Arbeit von NORRISH und BROOKMAN²⁾ (N. u. B.) eingegangen, in der die Polymerisation von Methacrylsäureester unter dem Einfluß von Benzoylperoxyd und dem Ozonid des Methacrylsäureesters untersucht wurde. Die Autoren kommen hierbei zu Ergebnissen, die zum Teil von den unsrigen abweichen, ohne daß ihre Versuche eine ausreichende Grundlage dafür geben.

In Tabelle 3a sind die Daten aus den Tabellen III und IV der Arbeit von N. u. B. ausgewertet. Zur Berechnung der Bruttogeschwindigkeit wurde jeweils nur der erste Umsatzwert verwendet, der bei ungefähr 10% lag. Man sieht (Spalte 4 und 6), daß bei den Ozonidversuchen die

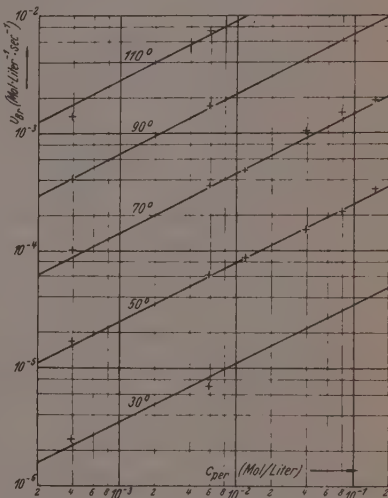


Abb. 3. Bruttogeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Peroxydkonzentration c_{per} bei verschiedenen Temperaturen.

¹⁾ Beim Styrol war keine Übertragungsreaktion nachzuweisen, was möglicherweise mit dessen geringerer Kettenlänge zusammenhängt. Für das Vinylacetat nehmen KAMENSKAJA und MEDWEDEW (loc. cit.) das Eintreten einer Übertragungsreaktion an. Letzteres ist jedoch unsicher, da die Molekulargewichtsbestimmungen dieser Autoren, wie schon gesagt, systematische Fehler enthalten. ²⁾ R. G. W. NORRISH und E. F. BROOKMAN, Proc. Roy. Soc. London (A) 171 (1939) 147.

Wurzelabhängigkeit gemäß Gleichung (1) ausgezeichnet stimmt, was die englischen Autoren nicht bemerkt haben. Eine Auswertung der Benzoylperoxydversuche aus Tabelle II der englischen Arbeit führt zu dem gleichen Ergebnis.

Tabelle 3a. Polymerisationsgeschwindigkeit bei Anregung mit Ozonid nach Versuchen von NORRISH und BROOKMAN (v_{Br} ist in Prozent Umsatz pro Minute gerechnet; c_{O_2} bedeutet die Konzentration des Ozonids).

c_{O_2} Mol-%	$\sqrt{c_{O_2}}$	80°		90°		$v_{Br}(90^\circ)$
		v_{Br}	$v_{Br}/\sqrt{c_{O_2}}$	v_{Br}	$v_{Br}/\sqrt{c_{O_2}}$	$v_{Br}(80^\circ)$
0'0066	0'0815	0'053	0'65	0'126	1'56	2'38
0'0131	0'115	0'0776	0'67	0'181	1'58	2'36
0'0296	0'172	0'114	0'66	0'260	1'51	2'30
0'0673	0'260	0'179	0'69	0'412	1'59	2'31

Der Temperaturkoeffizient ergibt sich zu 2'34 im Mittel, woraus sich eine „Bruttoaktivierungsenergie“ von 21'6 kcal/Mol errechnet. Die Peroxydversuche bei 90° sind von N. u. B. nicht genau angegeben. Aus der Fig. 4 ihrer Arbeit ergibt sich ein Temperaturkoeffizient von schätzungsweise 1'9, woraus für Q_{Br} etwa 17 kcal/Mol folgt, in leidlicher Übereinstimmung mit unseren Versuchen. Merkwürdigerweise geben N. u. B. für den Temperaturkoeffizienten 3'3 an und berechnen daraus $Q_{Br} = 30'5$ kcal/Mol, was jedoch im Widerspruch zu ihren Versuchsdaten steht. Auch für die angebliche Gleichheit der Q_{Br} -Werte bei Peroxyd- und Ozonidanregung, aus der die Autoren reaktionskinetische Schlüsse zu ziehen versuchen, kann in ihren Versuchsdaten keine Unterlage gefunden werden¹⁾.

III. Ableitung einiger Geschwindigkeitsgleichungen.

In diesem Abschnitt werden einige Reaktionsmechanismen im Hinblick auf ihre reaktionskinetischen Konsequenzen durchgerechnet. Außer dem bei dem vorliegenden Untersuchungsobjekt zutreffenden Reaktionsmechanismus rechnen wir noch einige andere Möglichkeiten durch, um deren Nichtzutreffen sicherer nachprüfen zu können.

a) Primärakt, ein „ARRHENIUSscher“ Zwischenkörper, aus dem in einer Reaktion erster Ordnung das aktive Produkt entsteht.

Im folgenden wird noch einmal die Ableitung, die früher für das Styrol gegeben wurde²⁾, kurz wiederholt, wobei einige dem speziellen Verhalten des Methacrylsäureesters angepaßte Veränderungen vorgenommen werden. Wir legen das auf S. 78 gegebene Reaktionsschema der Rechnung zugrunde.

¹⁾ Vgl. G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, Z. physik. Chem. (B) 50 (1941) 305. Dort wird auch auf die Frage der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion eingegangen, in der N. u. B. irrige Auffassungen vertreten. ²⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) 89 (1938) 246.

Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt

$$[BpM] = K_g [M] \cdot [Bp]. \quad (6)$$

Wir bezeichnen die Konzentration des Monomeren mit c_m , die des Zwischenkörpers mit c_z und die des zugesetzten Peroxydes mit c_{per} . Ist $c_{per} \ll c_m$, so können wir c_z als Summand neben c_m vernachlässigen. Aus (6) folgt dann

$$\begin{aligned} c_z &= K_g c_m (c_{per} - c_z), \\ c_z &= \frac{K_g c_m c_{per}}{1 + K_g c_m}. \end{aligned} \quad (7)$$

Besteht der Primärakt in einer nach der ersten Ordnung verlaufenden Umlagerung des Zwischenkörpers, dann ist dessen Geschwindigkeit¹⁾

$$v_A = k_A c_z = k_A \frac{K_g c_m c_{per}}{1 + K_g c_m}. \quad (8)$$

Die Bruttogeschwindigkeit hängt von der des Primäraktes und der reaktionskinetischen Kettenlänge ν ab. Es ist also

$$v_{Br} = v_A \cdot \nu. \quad (9)$$

Für die Wachstumsgeschwindigkeit gilt nach Reaktionsgleichung (III)

$$v_B = k_B c^* c_m,$$

worin c^* die Konzentration der angeregten Moleküle (monomer und polymer) ist. Bei höheren Kettenlängen wird die Bruttogeschwindigkeit gleich der Wachstumsgeschwindigkeit, also

$$v_{Br} = k_B c^* c_m. \quad (10)$$

Die Abbruchgeschwindigkeit ist nach Reaktionsgleichung (IV)

$$v_C = k_C c^{*2}. \quad (11)$$

Bei stationärer Reaktion können wir auf Grund der BODENSTEINschen Stationaritätsbedingung setzen

$$v_A = v_C, \quad (12)$$

und erhalten dann aus (11), (12) und (8)

$$c^* = \sqrt{\frac{v_A}{k_C}} = \sqrt{\frac{k_A K_g c_m c_{per}}{k_C (1 + K_g c_m)}}. \quad (13)$$

Durch Einsetzen von (13) und (10) ergibt sich dann

$$v_{Br} = \sqrt{\frac{k_A k_B^2 K_g c_{per} c_m^3}{k_C (1 + K_g c_m)}}. \quad (14)$$

Bei konstanter Konzentration von c_m folgt aus (14) die in Gleichung (1) formulierte Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von der Peroxydkonzentration.

¹⁾ Alle Reaktionsgeschwindigkeiten sind in $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ gerechnet.

Die reaktionskinetische Kettenlänge ergibt sich aus (9), (8) und (14) zu

$$\nu = \frac{v_{Br}}{v_A} = \sqrt{\frac{k_B^2(1 + K_g c_m) c_m}{k_C k_A K_g c_{per}}} \quad (15)$$

Für den Fall, daß alle von einer Reaktionskette erfaßten Moleküle in einem Makromolekül beisammenbleiben, können wir in (15) ν durch den mittleren Polymerisationsgrad ersetzen. Für die Abhängigkeit desselben von der Peroxydkonzentration gilt dann Gleichung (2a). Im vorigen Abschnitt ergab sich, daß dieses durch die Versuche nicht bestätigt wird.

Zur Erklärung dieses Sachverhaltes führten wir die Übertragungsreaktion ein, durch die der mittlere Polymerisationsgrad verkleinert wird, jedoch die reaktionskinetische Kettenlänge unbeeinflusst bleibt. Daher hat die Übertragungsreaktion auch keinen Einfluß auf die Bruttogeschwindigkeit. Man kann sie als einen entarteten Wachstumsschritt auffassen, bei dem die Molekülkette zerreißt. Da die Übertragungsreaktion ebenso wie die Wachstumsreaktion eine solche der wachsenden Kette mit dem Monomeren ist¹⁾, ist das Verhältnis dieser beiden Reaktionen unabhängig von c_m , c_{per} und c^* , also bei einer bestimmten Temperatur eine Konstante k_u . Wir können also schreiben

$$k_u = v_u/v_B, \quad (16)$$

wobei v_u die Geschwindigkeit der Übertragungsreaktion ist. Es gilt dann

$$\nu = \frac{v_B}{v_C}; \quad \bar{P} = \frac{v_B}{v_C + v_u}, \quad (17)$$

und wir finden für den mittleren Polymerisationsgrad nach (16) und (17)

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{\nu} + k_u. \quad (18)$$

Setzen wir (15) in (18) ein, so ergibt sich

$$\frac{1}{\bar{P}} = \sqrt{\frac{k_A k_C K_g c_{per}}{k_B^2 c_m (1 + K_g c_m)}} + k_u. \quad (19)$$

Die experimentelle Nachprüfung der Gleichungen (14) und (19) wird in den beiden nächsten Abschnitten vorgenommen. Im folgenden sollen zunächst noch einige andere Reaktionsmechanismen mit ihren experimentellen Folgerungen durchgerechnet werden.

¹⁾ Es wäre auch möglich, daß die Übertragungsreaktion mit einem Lösungsmittelmolekül stattfindet. Die Versuche zeigen jedoch, daß dieses höchstens in sehr geringen Konzentrationen also bei großem Überschuß des Lösungsmittels vorkommt.

b) Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Wachstums vom Molekulargewicht.

Früher wurde von verschiedenen Autoren angenommen, daß die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion von der Länge der wachsenden Kette abhängt. BAWN¹⁾ z. B. entwickelte die Vorstellung, daß der sterische Faktor mit zunehmender Kettenlänge des wachsenden Moleküls abnimmt. Im Extremfalle müßte das dazu führen, daß auch ohne ausgesprochene Abbruchreaktion nur Moleküle endlicher Länge entstehen, indem das Wachstum bei einer gewissen Größe derselben gleichsam einschläft²⁾.

Bei den oben gemachten Ableitungen wurde (ebenso wie früher beim Styrol) im Gegensatz zu diesen Überlegungen angenommen, daß k_B unabhängig von der Kettenlänge ist, und zwar bildet diese Annahme eine wesentliche Voraussetzung der erhaltenen Gleichungen. Ohne sie wäre z. B. das Zutreffen von Gleichung (14) und damit auch (1) nicht zu erwarten; denn bei kleinen Peroxydkonzentrationen, bei denen sehr lange Moleküle entstehen, müßte dann die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner als nach (1) sein. Das gute Zutreffen der hier abgeleiteten Beziehungen ist also auch ein Beweis für die Unabhängigkeit der Wachstumskonstante von der Kettenlänge.

c) VAN 'T HOFFScher Zwischenkörper; andere Ordnung des Primäraktes.

Ist die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung des Zwischenkörpers klein gegen k_A , so entsteht ein Zwischenkörper VAN 'T HOFFScher Art, dessen Konzentration neben c_{per} und c_m vernachlässigt werden kann. Man kann dann schreiben

$$\begin{aligned} c_z &\sim c_{per} c_m, \\ v_A &= k_A c_{per} c_m. \end{aligned} \quad (a)$$

Aus (10), (12) und (a) ergibt sich dann

$$c^* = \sqrt{k_A c_{per} c_m / k_C}. \quad (b)$$

Setzt man das in (10) ein, so erhält man

$$v_{Br} \sim c_{per}^{1/2} c_m^{3/2}. \quad (c)$$

Diese Gleichung gibt die gefundene Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von der Konzentration des Monomeren nicht richtig wieder, wie Tabelle 4, Spalte 4 zeigt.

¹⁾ C. E. H. BAWN, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 178. ²⁾ Nach dieser Vorstellung müßten die Makromoleküle am Ende ein dreiwertiges C-Atom tragen. Es wurde jedoch von STAUDINGER und Mitarbeitern [Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2912] durch Versuche über die Addition von Brom an Polystyrol gezeigt, daß das nicht der Fall ist. Auch müßte bei dieser Annahme die Verteilung der Molekulargewichte in Polymerisaten ganz anders sein, als quantitative Fraktionierungsversuche ergaben [G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379. G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 47].

Tabelle 4. Konzentrationsabhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit (Versuche bei 50°; 1% Benzoylperoxyd zugesetzt).

c_m	$v_{Br} \cdot 10^5$	$\frac{v_{Br}}{c_m} \cdot 10^5$	$\frac{v_{Br}}{c_m^{3/2}} \cdot 10^5$	$\frac{v_{Br}}{c_m^2} \cdot 10^5$
0'472	0'42	0'89	1'30	1'89
0'944	1'20	1'27	1'31	1'35
1'89	2'80	1'48	1'08	0'78
3'78	5'78	1'53	0'79	0'405
5'66	9'17	1'62	0'68	0'29
7'55	12'7	1'68	0'61	0'22
9'44	16'0	1'70	0'55	0'18

Nach KAMENSKAJA und MEDWEDEW¹⁾ tritt beim Vinylacetat der Primärakt durch Zusammenstoß des Zwischenkörpers mit einem Monomeren ein. Ist die Konzentration des Zwischenkörpers durch das thermodynamische Gleichgewicht bestimmt, so ergibt sich nach (7)

$$v_A = k_A K_g c_{per} \frac{c_m^2}{1 + K_g c_m}$$

$$v_{Br} = c_m^2 \sqrt{\frac{k_A k_B^2 K_g c_{per} c_m}{k_C (1 + K_g c_m)}} \sim c_m^2 \sqrt{\frac{c_m}{1 + K_g c_m}} \quad (d)$$

Der Ausdruck v_{Br}/c_m^2 muß also mit wachsendem c_m etwas ansteigen, was nach Tabelle 4, Spalte 5, nicht der Fall ist.

Handelt es sich dagegen um einen VAN T' HOFFSchen Zwischenkörper, so ist

$$v_A = k_A c_{per} c_m$$

und es ist dann

$$v_{Br} \sim c_m^{1/2} c_{per}^{5/2} \quad (e)$$

was noch weniger mit den Versuchen in Einklang zu bringen ist als (d).

Die Versuche bei 70° ergeben das gleiche Bild wie die bei 50°, die in Tabelle 4 verwandt wurden. Es sei ferner erwähnt, daß eine entsprechende Auswertung der früher mit Styrol ausgeführten Versuche die gleiche Unvereinbarkeit mit den Gleichungen (c), (d) und (e) ergibt.

d) Anregung durch Radikale, die beim Zerfall des Peroxydes gebildet werden.

Nimmt man an, daß das Peroxyd in Radikale zerfällt, die dann die Polymerisation anregen, so wird der Primärakt durch die nach der ersten Ordnung verlaufende Zerfallsgeschwindigkeit des Peroxydes bestimmt²⁾, es ist also

$$v_A = k_A c_{per}$$

Bei gegenseitigem Abbruch der wachsenden Ketten ist, wie aus (10) und (13) folgt

$$v_{Br} = k_B c_m \sqrt{v_A / c_{per}} \quad (f)$$

$$v_{Br} \sim c_m \sqrt{c_{per}} \quad (g)$$

¹⁾ KAMENSKAJA und MEDWEDEW, loc. cit. ²⁾ Die Polymerisationsanregung durch Zersetzung einer Azoverbindung geht in dieser Weise vor sich. Vgl. G. V. SCHULZ, Naturwiss. 27 (1939) 659. Z. Elektrochem. 47 (1941) 265.

Bei konstanter Peroxydkonzentration müßte also v_{Br} proportional c_m sein. Wie Abb. 4 zeigt, hängt jedoch v_{Br}/c_m noch von c_m ab, so daß der angenommene Reaktionsmechanismus nicht zutreffen kann.

Man könnte versuchen, durch folgende weitere Reaktion eine bessere Anpassung an die Versuchsergebnisse zu erzielen. Die durch den Peroxydzerfall erzeugten Radikale könnten sich z. B. gegenseitig vernichten, wie das früher für die durch Zersetzung einer Azoverbindung erzeugten Radikale nachgewiesen wurde¹⁾. Die Geschwindigkeit des Primäraktes hängt dann von der stationären Konzentration der Radikale c_R ab. Diese sind durch drei Geschwindigkeiten bestimmt:

1. Zerfall des Peroxydes

$$\left(\frac{dc_R}{dt}\right)_1 = k_0 c_{per} \quad (h)$$

2. Vereinigung zweier Radikale

$$\left(\frac{dc_R}{dt}\right)_2 = -k_R c_R^2 \quad (i)$$

3. Primärakt

$$\left(\frac{dc_R}{dt}\right)_3 = -k_A c_R c_m \quad (k)$$

Im stationären Zustand ist die Summe dieser drei Geschwindigkeiten gleich 0, so daß sich ergibt

$$k_0 c_{per} - k_R c_R^2 - k_A c_R c_m = 0. \\ c_R = \frac{k_A c_m}{k_R} \left(\sqrt{1 + \frac{2 k_R k_0 c_{per}}{k_A^2 c_m^2}} - 1 \right) \quad (l)$$

Die Geschwindigkeit des Primäraktes ist dann nach (k) und (l)

$$v_A = \frac{k_A^2 c_m^2}{k_R} (\sqrt{1 + \mu} - 1), \quad (m)$$

wobei

$$\mu = \frac{2 k_R k_0 c_{per}}{k_A^2 c_m^2} \quad (n)$$

ist. Nehmen wir für Wachstum und Abbruch den gleichen Mechanismus wie im Abschnitt IIIa an, so erhalten wir die Bruttogeschwindigkeit durch Einsetzen von (m) in (f), also

$$v_{Br} = \frac{k_B k_A c_m^2}{\sqrt{k_C k_R}} (\sqrt{1 + \mu} - 1)^{1/2} \quad (o)$$

Gleichung (o) läßt sich mit den Versuchen wegen ihrer komplizierten Form nur schwierig vergleichen. Wir können jedoch zwei Grenzfälle unterscheiden, von denen aus der Vergleich durchführbar wird:

a) Ist $\mu < 1$, so gilt näherungsweise $\sqrt{1 + \mu} = 1 + \mu/2$, und (o) nimmt dann die Form

$$v_{Br} = \text{const } c_m^2 \sqrt{c_{per}/c_m^2} \quad (p)$$

an. Es müßte dann gelten

$$v_{Br} \sim c_m \quad \text{und} \quad v_{Br} \sim \sqrt{c_{per}} \quad (q)$$

Die erste dieser beiden Proportionalitäten ist mit den Versuchen nicht vereinbar (vgl. Abb. 4 und Tabelle 4), während die zweite die Versuchsergebnisse richtig wiedergibt.

1) G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. 47 (1941) 265.

b) Ist $\mu \gg 1$, dann gilt

$$v_{Br} = \text{const } c_m^2 \sqrt{\left(\text{const } \frac{c_{per}}{c_m^2} \right)^{1/2} - 1}. \quad (r)$$

Es wäre dann näherungsweise

$$v_{Br} \sim c_m^{3/2} \quad \text{und} \quad v_{Br} \sim \sqrt[4]{c_{per}}. \quad (s)$$

Beide Beziehungen (s) sind mit den Versuchen nicht vereinbar.

Nimmt man an, daß μ zwischen den beiden Möglichkeiten a und b liegt, so wäre die Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von c_m mit Hilfe von (o) näherungsweise zu erfassen. Die Abhängigkeit von der Peroxydkonzentration müßte dann aber wesentlich schwächer sein, als der Quadratwurzel nach (g) entspricht, was sich wieder mit den Versuchen nicht verträgt.

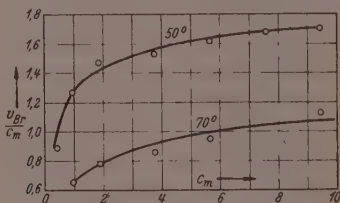


Abb. 4. Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von der Konzentration des Monomeren (bei 50° ist der Ordinatenmaßstab mit 10^{-5} , bei 70° mit 10^{-4} zu multiplizieren).

Bei den bisherigen Ableitungen ist nun ein Effekt nicht berücksichtigt worden, der im Falle, daß ein Radikalzerfall des Peroxydes statthat, sicher eintreten müßte, nämlich der Abbruch der Reaktionsketten durch die Radikale. In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde nachgewiesen, daß gerade die Ketten des Methacrylsäureesters besonders leicht durch Radikale abgebrochen werden. In diesem Falle müßte jedoch die Bruttogeschwindigkeit bei Erhöhung der Peroxydkonzentration noch wesentlich schwächer als mit $\sqrt{c_{per}}$ zunehmen. In der schon erwähnten Arbeit wurde z. B. gefunden, daß die Radikale den Primärakt etwa im gleichen Maße wie den Abbruch beschleunigen, so daß die Bruttogeschwindigkeit fast unabhängig von der Geschwindigkeit der Radikalerzeugung wurde. Bei der Peroxydwirkung sind dagegen keine Andeutungen derartiger Effekte zu bemerken.

Die vorangegangenen Betrachtungen bezogen sich hauptsächlich auf die Bruttogeschwindigkeit, weil bei dieser die sich ergebenden Beziehungen eindeutiger sind und daher leichter eine Entscheidung erlauben. Der Polymerisationsgrad kann wegen der Übertragungsreaktion durch entsprechende Wahl der Konstanten den Versuchsergebnissen besser angepaßt werden. — Für den Fall, daß das Peroxyd in Radikale zerfällt, die die Ketten abbrechen, ist jedoch zu erwarten, daß bei Erhöhung der Peroxydkonzentration der Polymerisationsgrad stärker als propor-

1) G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. 47 (1941) 265.

tional $\sqrt{c_{per}}$ herabgesetzt wird. Die tatsächliche Herabsetzung ist jedoch schwächer als proportional dieser Größe, wie die letzte Spalte in Tabelle 3 zeigt.

Es wurden noch weitere Hilfsannahmen gemacht, die jedoch auch nicht zu einer Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen führten. Daher kann die Radikalzerfallstheorie der Peroxydwirkung als widerlegt angesehen werden. Es sei noch bemerkt, daß wir auch die früheren Versuche am Styrol den hier beschriebenen Prüfungen unterwarfen, wobei sich das gleiche Resultat wie beim Methacrylsäure-ester ergab.

IV. Genauere Prüfung des Reaktionsmechanismus und Ermittlung der Reaktionskonstanten für die Teilreaktionen.

Zur Nachprüfung der im Abschnitt IIIa abgeleiteten Beziehungen wurde die Bruttogeschwindigkeit und der mittlere Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von den Konzentrationen des Monomeren und des Benzoylperoxydes gemessen. Bei den Verdünnungsversuchen wurde Benzol als Lösungsmittel angewandt, das nach früheren Versuchen am Styrol¹⁾ nur außerordentlich wenig in die Reaktion eingreift, so daß es mit guter Näherung als reines Verdünnungsmittel angesehen werden kann. Jede Meßreihe wurde bei zwei Temperaturen gemacht (50° und 70°), um soweit möglich Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten der Teilreaktionen ausrechnen zu können. Diese gelten, wie aus den Versuchen des Abschnittes II hervorgeht, für den Temperaturbereich von etwa 30° bis 120°. Oberhalb von 120°, wo die Zersetzung des Peroxydes eintritt, sind die hier abgeleiteten Beziehungen selbstverständlich nicht mehr gültig.

Die Messungen, auf denen die folgenden Rechnungen beruhen, sind in den Tabellen 3 und 6 zusammengestellt. In Tabelle 3 ist die Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit und des Polymerisations-

Tabelle 6. Bruttogeschwindigkeit und Polymerisationsgrad bei variierter Konzentration des Monomeren ($c_{pr} = 0.0413$ Mol/l).

c_m		50°		70°	
Vol.-%	Mol/l	$v_{Br} \cdot 10^5$	\bar{P}	$v_{Br} \cdot 10^5$	\bar{P}
5	0.472	0.42	307	—	—
10	0.944	1.20	636	6.16	288
20	1.89	2.80	1085	14.8	485
40	3.78	5.78	2010	32.5	887
60	5.66	9.17	2460	53.8	1180
80	7.55	12.7	3100	—	—
100	9.44	16.0	3780	101	1730

¹⁾ G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 385.

grades von der Peroxydkonzentration, in Tabelle 6 von der Konzentration des Monomeren eingetragen.

Aus den Versuchsdaten ergeben sich vier funktionelle Abhängigkeiten:

1. v_{Br} in Abhängigkeit von c_{per} ,
2. v_{Br} in Abhängigkeit von c_m ,
3. P in Abhängigkeit von c_{per} und
4. P in Abhängigkeit von c_m ,

an denen die oben aufgestellten Gleichungen (14) und (19) nachgeprüft werden können.

Bei Konstanthaltung von c_m ergibt sich aus (14)

$$v_{Br} = a \sqrt{c_{per}} \quad (20)$$

mit

$$a = \sqrt{\frac{k_B^2 k_A K_g c_m^3}{k_G (1 + K_g c_m)}} \quad (20a)$$

Halten wir andererseits c_{per} konstant, so folgt aus (14)

$$\left(\frac{c_m}{v_{Br}}\right)^2 = A + \frac{B}{c_m} \quad (21)$$

mit

$$A = k_G / k_B^2 k_A c_{per} \quad (21a)$$

und

$$B = k_G / k_B^2 k_A K_g c_{per} \quad (21b)$$

In diesen beiden Meßreihen sind also a , A und B Konstanten.

Andererseits erhalten wir aus (19) folgende beiden nachprüfbaren Beziehungen für den Polymerisationsgrad. Bei konstant gehaltenem c_m ist

$$1/\bar{P} = k_{tr} + C \sqrt{c_{per}}, \quad (22)$$

wobei

$$C = \sqrt{\frac{k_t k_A}{k_B^2} \frac{K_g}{c_m (1 + K_g c_m)}} \quad (22a)$$

ist. Bei Konstanthaltung von c_{per} ergibt sich demgegenüber

$$\frac{1}{c_m (1/\bar{P} + k_{tr})^2} = D + E c_m \quad (23)$$

wobei

$$D = k_B^2 / k_A k_t K_g c_{per} \quad (23a)$$

und

$$E = k_B^2 / k_A k_t c_{per} \quad (23b)$$

sind. In diesen beiden Meßreihen sind C , D und E Konstanten.

Die Nachprüfung von (20) ist bereits in Tabelle 3 geschehen. Es zeigte sich, daß a , wie erwartet, konstant ist.

Die Nachprüfung von (21) bis (23) geschieht am einfachsten graphisch. Nach (21) muß sich eine Gerade ergeben, wenn man

$(c_m v_{Br})^2$ gegen $1/c_m$ aufträgt (Meßreihe aus Tabelle 6). Dann ergibt sich eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt A und der Neigung B .

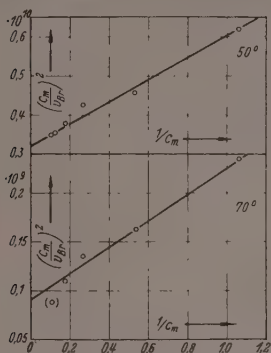


Abb. 5. Auftragung nach Gleichung (21). (Bruttogeschwindigkeit gegen Konzentration des Monomeren; A = Ordinatenabschnitt, B = Neigung der Geraden.)

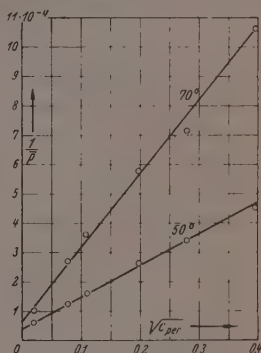


Abb. 6. Auftragung nach Gleichung (22). (Polymerisationsgrad gegen Peroxydkonzentration, k_u = Ordinatenabschnitt, c = Neigung der Geraden.)

In Abb. 5 ist dies geschehen. Man sieht, daß die Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen befriedigend ist. Dadurch, daß v_{Br} im Quadrat steht, wird der Meßfehler verdoppelt, wodurch die etwas größere Streuung hervorgerufen wird.

In Abb. 6 ist die Nachprüfung von (22) durchgeführt, indem $1/P$ gegen c_{per} aufgetragen wurde (Meßreihe aus Tabelle 3). Die Übereinstimmung ist hier besonders gut.

Schließlich wurde in Abb. 7 Gleichung (23) nachgeprüft, indem $1/c_m (1/P + k_u)^2$ gegen c_m aufgetragen wurde (Meßreihe aus Tabelle 6). Auch hier ergibt sich befriedigende Übereinstimmung.

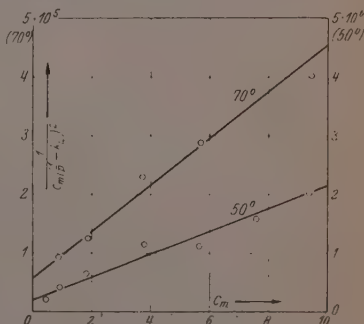


Abb. 7. Auftragung nach Gleichung (23). (Polymerisationsgrad gegen Konzentration des Monomeren; D = Ordinatenabschnitt, E = Neigung der Geraden.)

Die etwas größere Streuung rührt wieder daher, daß eine Meßgröße, der Polymerisationsgrad, ins Quadrat erhoben ist.

Die auf diesem Wege gefundenen Konstanten sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Aus diesen sich unmittelbar aus den Versuchen ergebenden Zahlenwerten lassen sich die in den Gleichungen (14) und (19) verwendeten Reaktionskonstanten folgendermaßen ausrechnen.

Die Gleichgewichtskonstante K_g ergibt sich aus der Versuchsreihe mit variiertem Peroxyd-konzentration nach der aus (21a) und (21b) folgenden Gleichung

$$K_g = A/B. \quad (24)$$

Unabhängig davon findet man aus der Reihe mit variiertem Konzentration des Methacrylsäureesters nach (23a) und (23b)

$$K_g = E/D. \quad (25)$$

Tabelle 7. Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten. (Bei den Versuchen mit konstanter Peroxyd-konzentration ist $c_{per} = 0.0413$, in den Versuchen mit konstanter Konzentration des Monomeren ist $c_m = 9.44$.)

Konstante	Ermittelt nach	Meßreihe	50°	70°
$a \cdot 10^3$	Gl. (20)	Tab. 3	0.801	4.97
$A \cdot 10^{-8}$.. (21); Abb. 5	.. 6	32	0.92
$B \cdot 10^{-8}$.. (21); .. 5	.. 6	28.5	1.34
$C \cdot 10^3$.. (22); .. 6	.. 3	1.03	2.50
$D \cdot 10^{-5}$.. (23); .. 7	.. 6	1.75	0.6
$E \cdot 10^{-5}$.. (23); .. 7	.. 6	2.0	0.4
K_g	{ Gl. (24) .. (25)		1.12 } 0.95 } 1.04	0.685 } 0.67 } 0.68
$k_p^2 \cdot 10^{12}$	{ .. (26) .. (27)		0.845 } 0.875 } 0.86	2.18 } 2.20 } 2.19
$k_A \cdot 10^{11}$	{ .. (21a) .. (22a) .. (23b)		0.865 } 0.91 } 1.04 } 0.94	11.9 } 14.2 } 13.3 } 13.1
$k_n \cdot 10^5$.. (22); Abb. 6		4.0	6.8

Die Geschwindigkeitskonstanten für Kettenwachstum und Kettenabbruch entsprechend (5) und (6) kann man auf Grund der bisherigen Messungen für sich allein nicht bestimmen, da c^* nicht bekannt ist. Es läßt sich jedoch nach (21a), (21b), (23a) und (23b) folgender Quotient bestimmen

$$\frac{k_p^2}{k_t} = \frac{E - D}{A - B} \quad (26)$$

Unabhängig hiervon gilt nach (20a) und (22a)

$$\frac{k_p^2}{k_t} = \frac{a}{c \cdot c_m^2} \quad (27)$$

worin c_m die Konzentration des Monomeren ist, die in der Versuchsreihe mit variiertem Peroxydkonzentration angewandt wurde (Tabelle 3).

Schließlich erhält man k_A , wenn man die nach den Gleichungen (24) bis (27) erhaltenen Werte von K_g und k_B^2/k_C in (21a), (22a) oder (23c) einsetzt. Da diese Gleichungen ganz verschiedenen Meßreihen angehören, ergibt sich hieraus eine wichtige gegenseitige Kontrolle für die Richtigkeit der Werte bzw. der der Rechnung zugrundegelegten Vorstellungen.

Die Geschwindigkeitskonstante k_u für die relative Häufigkeit der Übertragungsreaktion erhält man aus den Versuchen mit variiertem Peroxydkonzentration nach (22). Eine Bestätigung für diesen Wert ergibt sich durch die Gültigkeit von (23), die für die Versuche mit variiertem Konzentration des Monomeren gilt.

Aus den bei zwei Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wurden die in Tabelle 8 zusammengestellten Aktivierungsenergien nach der ARRHENIUSschen Gleichung ausgerechnet. Q_g ist die Bildungswärme der in diesem Fall exothermen Zwischenverbindung.

Tabelle 8. Aktivierungsenergien.

$Q_g =$	4'7 kcal/Mol
$q_A =$	28'9 ..
$2q_B - q_C =$	10'3 ..
$q_u - q_B =$	5'65 ..

Zur endgültigen Kontrolle der in dieser Arbeit abgeleiteten Beziehungen wurden noch einmal die in den Tabellen 3 und 6 enthaltenen Meßreihen nach den Gleichungen (14) und (19) nachgerechnet unter Benutzung der in Tabelle 7 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten. Das Endergebnis ist in den Tabellen 9 und 10 angegeben.

Die Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Zahlen zeigt, daß die Abweichungen in keinem Fall die Fehlergrenze der Messungen überschreiten. Wenn man gleichzeitig bedenkt, daß die anderen hier von vorn herein möglichen Reaktionsmechanismen nach den Berechnungen der Abschnitte IIIc und IIId zu bedeutenden systematischen Abweichungen von den Versuchsergebnissen führen, so kann man den hier angenommenen Reaktionsmechanismus für die Polymerisation des Methacrylsäureesters als bewiesen ansehen.

Tabelle 9. Gefundene und berechnete Werte für Bruttogeschwindigkeit, mittleren Polymerisationsgrad und reaktionskinetische Kettenlänge bei variierter Peroxydkonzentration ($c_m = 9.44$; Tabelle 3).

c_{per} %	$v_{Br} \cdot 10^4$		\bar{P}		\bar{r}
	gef.	ber. nach (14)	gef.	ber. nach (19)	ber. nach (15)
Versuche bei 50° C					
0.01	1.69	1.57	16700	16500	48200
0.15	5.57	6.12	8600	8240	12300
0.30	8.75	8.65	6220	6470	8730
1.0	15.1	15.6	3780	4050	4830
2.0	21.3	22.3	2940	2980	3380
4.0	34.8	31.6	2210	2180	2390
Versuche bei 70° C					
0.01	10.2	9.2	9760	8700	21300
0.15	34.2	36.1	3690	3970	5440
0.30	51.7	50.9	2760	3050	3850
1.0	104	92	1730	1860	2130
2.0	147	132	1400	1350	1490
4.0	191	186	942	980	1050

Tabelle 10. Gefundene und berechnete Werte für Bruttogeschwindigkeit, Polymerisationsgrad und reaktionskinetische Kettenlänge bei variierter Konzentration des Monomeren ($c_{per} = 0.0413$; Tabelle 6).

c_m Mol/l	$v_{Br} \cdot 10^5$		\bar{P}		\bar{r}
	gef.	ber. nach (14)	gef.	ber. nach (19)	ber. nach (15)
Versuche bei 50° C					
0.472	0.42	0.495	307	387	395
0.944	1.20	1.21	636	625	642
1.89	2.80	2.81	1085	1070	1115
3.78	5.78	6.16	2010	1875	2030
5.66	9.17	9.58	2460	2620	2930
7.55	12.7	13.1	3100	3330	3840
9.44	16.0	16.4	3780	3990	4750
Versuche bei 70° C					
0.944	6.16	6.39	288	298	305
1.89	14.8	15.3	485	509	528
3.78	32.5	34.8	887	848	900
5.66	53.8	54.6	1180	1185	1285
9.44	101	95	1730	1800	2050

V. Der zeitliche Verlauf der Polymerisation im verdünnten Zustand.

Während im unverdünnten Zustand die durch Peroxyd beschleunigte Polymerisation des Methacrylsäureesters stets explosiven Charakter annimmt¹⁾, verläuft sie im verdünnten Zustand, wie in einer vorangegangenen Arbeit bereits gezeigt²⁾, stetiger. Wir machten

¹⁾ G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, Z. Elektrochem. **47** (1941) 749.

²⁾ G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, Z. physik. Chem. (B) **50** (1941) 305.

einige Versuche zur Nachprüfung der Frage, ob sich der Reaktionsverlauf im unverdünnten Zustand einfach als Funktion der Konzentration des Monomeren ergibt, d. h. also durch zeitliche Integration der die Reaktionsordnung angegebenden Gleichungen (14) und (19), oder ob auch bei der Reaktion in Lösung bereits der beschleunigende Faktor erkennbar ist, der im reinen Zustand die Reaktion bis zur Explosion steigert. Im letzteren Falle wäre die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur eine Funktion der Konzentration des Ausgangsproduktes, sondern es müßte noch ein Zeitfaktor mitbestimmend sein.

Nach (14) ist

$$-\frac{dc_m}{dt} = \gamma \sqrt{c_m^3 / (1 + K_g c_m)}, \quad (28)$$

worin

$$\gamma = \sqrt{c_{per} k_A k_B^2 / k_t} \quad (28a)$$

ist. Wir können die Peroxydkonzentration als näherungsweise konstant ansehen, da diese sich nach Versuchen von KAMENSKAJA und MEDWEDEW¹⁾ in den Zeiten, die wir anwandten, nur wenig ändert. Durch Integration von (28) ergibt sich

$$\frac{f(c_t) - f(c_0)}{t} = \gamma, \quad (29)$$

wobei

$$f(c) = 2 \sqrt{\frac{1}{c} + K_g} + \sqrt{K_g} \ln \frac{\sqrt{\frac{1}{c} + K_g} - \sqrt{K_g}}{\sqrt{\frac{1}{c} + K_g} + \sqrt{K_g}}$$

ist. Ferner ist c_0 die Anfangskonzentration des Monomeren und c_t dessen Konzentration zur Zeit t .

Die zeitliche Entwicklung des Polymerisationsgrades ergibt sich aus den nachfolgend abgeleiteten Beziehungen. Zunächst ist zu berücksichtigen, daß der Polymerisationsgrad P der zur Zeit t entstehenden Polymeren (unter der oben angenommenen Voraussetzung: Kein Zeitfaktor) von der zu dieser Zeit vorliegenden Konzentration des Monomeren c , nach (19) abhängen muß. Der mittlere Polymerisationsgrad, der gemessen wird, ist jedoch ein Mittel über die gesamte von Beginn der Reaktion bis zur Zeit t gebildete Substanzmenge. Wir bezeichnen ihn mit \bar{P} .

Die Berechnung des Gesamtmittels geschieht folgendermaßen. Definitionsgemäß²⁾ ist der mittlere Polymerisationsgrad \bar{P} einer Substanzmenge m durch die Gleichung

$$\bar{P} = m/n \quad (30)$$

¹⁾ S. KAMENSKAJA und S. MEDWEDEW, Acta physikochim. URSS. 13 (1940) 531.

²⁾ Vgl. G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 27; 47 (1940) 155.

gegeben, wobei m die Menge in Grundmolen (d. h. Molen des Monomeren) und n die Molezahl der darin enthaltenen Substanz ist. Handelt es sich um ein Gemisch mehrerer Teilmengen Δm_i mit jeweils verschiedenen Polymerisationsgraden P_i , dann ist

$$n = \sum \Delta m_i / P_i.$$

Sind die Teilmengen klein, so kann man setzen

$$n = \int_0^m \frac{1}{P} dm.$$

Ist der zur Teilmenge dm gehörende Polymerisationsgrad selbst ein Mittelwert, so gilt

$$n = \int_0^m \frac{1}{\bar{P}} dm. \quad (31)$$

Der aus vielen solchen Teilmengen gebildete Mittelwert \bar{P} ist dann nach (30) und (31)

$$\bar{P} = \frac{m}{\int_0^m \frac{1}{P} dm} \quad (32)$$

Statt der Mengen können wir die Konzentrationen einsetzen. Dann entspricht der Gesamtmenge die Konzentrationsdifferenz $c_0 - c_t$ und wir erhalten

$$P = \frac{c_0 - c_t}{\int_{c_0}^{c_t} \frac{1}{P} dc} \quad (33)$$

Der zu dem kleinen Umsatz dc gehörende Polymerisationsgrad P hängt von c nach (19) ab. Beim Einsetzen von (19) in (33) vernachlässigen wir die Übertragungsreaktion, die bei den angewandten Konzentrationen an Peroxyd und Monomeren gegenüber dem normalen Kettenabbruch stark zurücktritt (vgl. Tabelle 10) und erhalten somit

$$\bar{P} = \frac{c_0 - c_t}{\delta \int_{c_0}^{c_t} \frac{dc}{\sqrt{c(1 + K_g c_t)}}} \quad (34)$$

wobei $\delta = \sqrt{k_{-1} K_g c_{per} k_i / k_{II}^2}$ (34a)

ist. Integriert ergibt sich

$$\bar{P} = \frac{c_0 - c_t}{\delta [F(c_t) - F(c_0)]} \quad (35)$$

mit

$$F(c) = \frac{1}{\sqrt{K_g}} \ln \frac{\sqrt{\frac{1}{c} + K_g} - \sqrt{K_g}}{\sqrt{\frac{1}{c} + K_g} + \sqrt{K_g}} \quad (35a)$$

Wir führten Versuche mit mehreren Ausgangskonzentrationen (10, 20 und 40%) durch, deren Ergebnis in Tabelle 11 mitgeteilt ist. Als Lösungsmittel verwandten wir, wie schon gesagt, Benzol. Die Peroxydkonzentration war bei allen Versuchen 1% (bezogen auf 100 cm³ Lösung). In den ersten drei Spalten der Tabelle 11 ist der Umsatz als Zeitfunktion angegeben. Aus diesen Werten ist nach (29) und (29a) γ ausgerechnet. Der aus den in Tabelle 7 zusammengestellten Konstanten nach (28a) ausgerechnete Wert für γ ist $1'86 \cdot 10^{-5}$. Aus den Zeitversuchen ergeben sich nach (29) die in der 4. Spalte angegebenen γ -Werte. Man sieht einen leichten zeitlichen Gang, der allerdings kaum außerhalb der Fehlergrenze liegt. Sollte er reell sein, so könnte man in ihm eine Andeutung des Faktors vermuten, der im unverdünnten Zustand die Explosion hervorruft.

Tabelle 11. Zeitlicher Verlauf der Polymerisation in Lösung. (50° C; $c_{per} = 0'0143$ Mol/l; $\gamma = 1'86 \cdot 10^{-5}$ nach Gleichung (28a); $\delta = 2'17 \cdot 10^{-3}$ nach Gleichung (34a) und Tabelle 7).

Zeit Min.	Umsatz %	c_t Mol/l	$\gamma \cdot 10^5$ nach (29)	$\bar{P}_{gef.}$	$\bar{P}_{ber.}$ nach (35)	$\delta \cdot 10^3$ nach (35)
Anfangskonzentration 10%						
0	0	0'944	—	—	—	—
65	4'67	0'900	1'76	636	615	2'02
120	9'6	0'833	2'07	620	600	2'10
460	32'8	0'634	2'21	525	550	2'22
955	55'6	0'419	2'33	455	465	2'22
1450	69'8	0'285	2'41	400	430	2'23
Anfangskonzentration 20%						
0	0	1'88	—	—	—	—
80	7'04	1'755	1'90	1085	1080	2'09
145	12'9	1'644	2'08	1030	1020	2'15
320	26'1	1'396	2'06	880	945	2'33
1420	73'8	0'494	2'31	740	710	2'04
Anfangskonzentration 40%						
0	0	3'776	—	—	—	—
75	6'84	3'518	1'83	2010	2040	2'14
140	12'8	3'294	2'04	2030	1920	2'02
285	24'2	2'862	1'83	1700	1820	2'33
720	54'4	1'723	2'20	1560	1410	1'96
1400	80'1	0'752	2'37	—	1150	—

In der 5. und 6. Spalte stehen die gefundenen und die nach (35) für den jeweiligen Umsatz berechneten Polymerisationsgrade. Auch hier herrscht Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen.

Die δ -Werte sind, wie auf Grund von (34a) zu erwarten, konstant und stimmen mit den berechneten ($\delta = 2 \cdot 17 \cdot 10^{-3}$)⁶ befriedigend überein.

Es zeigt sich also, daß auch der zeitliche Verlauf der Polymerisation mit dem hier angenommenen Reaktionsmechanismus in guter Übereinstimmung steht.

VI. Gegenwärtiger Stand der Kenntnisse über die durch Peroxyde angeregten Polymerisationsvorgänge.

Durch die Arbeiten, die in den letzten Jahren in einer Reihe von Laboratorien ausgeführt wurden, ist es gelungen, die Polymerisationsvorgänge weitgehend aufzuklären und die noch offenen Fragen einer exakten Bearbeitung zugänglich zu machen. Voraussetzung hierfür war die Ausarbeitung genauer Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung, besonders der osmotischen¹⁾ und der viscosimetrischen²⁾ Methode, sowie überhaupt die Durcharbeitung und Klärung der chemischen und physikalischen Behandlungsweisen makromolekularer Stoffe³⁾. Auf Grund der bisherigen Ergebnisse scheinen die Polymerisationsreaktionen in mancher Hinsicht einfacher zu sein als andere Kettenreaktionen⁴⁾.

Am weitesten geklärt ist gegenwärtig das Kettenwachstum und der Kettenabbruch. Für diese Teilreaktionen konnte auf Grund von Versuchen über die direkte Einwirkung freier Radikale auf Styrol und Methacrylsäureester⁵⁾, deren Ergebnis mit den anderen Erfahrungen in guter Übereinstimmung stand, das Kettenschema mit Wachstum über Radikale und gegenseitigem Abbruch zweier wachsender Ketten, sicher fundiert werden. Für das Vinylacetat (und damit auch andere Vinyl-derivate) ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit der gleiche Mechanismus, wie aus der bei all diesen Verbindungen größenordnungsmäßig übereinstimmenden Kettenlänge der Mole-

1) Zusammenfassende Darstellung bei G. V. SCHULZ, Fortschr. d. Chem. Phys. u. Technologie makromol. Verbindungen **2** (1941) 49. 2) Vgl. H. STAUDINGER, Organische Kolloidchemie, Braunschweig 1940. 3) H. STAUDINGER, Die hochmol. organ. Verbindungen, Berlin 1932. 4) Über die Polymerisationsreaktionen als Kettenreaktionen vgl. die Diskussion, Z. Elektrochem. **47** (1941) 760. 5) G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. **47** (1941) 265.

küle¹⁾ und den reaktionskinetischen Ergebnissen der Arbeiten von CUTHBERTSON, GEE und RIDEAL (loc. cit.) und KAMENSKAJA und MEDWEDEW (loc. cit.) gefolgert werden kann. Das Zwischenwirken der Übertragungsreaktion spielt beim Styrol keine, beim Methacrylsäureester eine verhältnismäßig geringe Rolle und ist für das Vinylacetat noch nicht sicher nachgewiesen.

Der Primärakt der Peroxydwirkung findet beim Styrol und Methacrylsäureester nach dem gleichen Mechanismus, beim Vinylacetat nach einem nur schwach abgeänderten Mechanismus statt. Hier wäre es wichtig, die chemische Natur der Zwischenverbindung *BpM* aufzuklären. Einen Schritt in dieser Richtung machten kürzlich KERN und KÄMMERER²⁾, indem sie nachwiesen, daß das Peroxyd in das Makromolekül eingebaut wird. In einem Polystyrolmolekül befinden sich nach den Versuchen dieser Autoren 2 Peroxydmoleküle (mit ihrem gesamten Sauerstoff), also wahrscheinlich an jedem Ende eines. Wegen dieses Einbaues in das Reaktionsprodukt kann man die Peroxydwirkung nicht als eine Katalyse bezeichnen, worauf schon vor einigen Jahren hingewiesen wurde³⁾.

Für das Kettenwachstum ergibt sich jetzt die wichtige Aufgabe, dessen Geschwindigkeitskonstante k_B für sich allein zu bestimmen, da bisher nur der für Wachstum und Abbruch gemeinsam gültige Ausdruck k_B^2/k_C sicher ermittelt werden konnte. Wesentlich ist das in Abschnitt IIb besprochene Ergebnis, daß die Geschwindigkeitskonstanten des Wachstums und Abbruches von der Kettenlänge des wachsenden Polymeren unabhängig sind⁴⁾.

Es sind in letzter Zeit zwei Versuche gemacht worden, den Wert von k_B wenigstens abzuschätzen. Setzt man die für die Rekombination zweier freier Radikale von RICE und HERZFELD⁵⁾ bestimmten Aktivierungsenergien und sterischen Faktoren als gültig für den Kettenabbruch voraus, so erhält man für das Kettenwachstum $q_B = 9$ bis 11 kcal/Mol und einen sterischen Faktor von etwa 10^{-4} ³⁾. Die Wachstumsdauer eines Moleküls vom Polymerisationsgrad 10^3 ist dann im unverdünnten Zustand bei Zimmertemperatur etwa 100 sec, während

1) H. STAUDINGER u. H. WARTH, J. prakt. Chem. 155 (1947) 261. 2) W. KERN und H. KÄMMERER, unveröffentlichte Versuche. 3) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) 39 (1938) 246. Das übersetzen KAMENSKAJA und MEDWEDEW, loc. cit. 4) Für die Polykondensationsreaktionen hat kürzlich P. J. FLORY [J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 3334] den gleichen Sachverhalt nachgewiesen. 5) F. O. RICE und K. HERZFELD, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 284.

ein Versuch, das Ausklingen der Reaktion nach Unterbrechung des Primäraktes zu messen, als obere Grenze für die Wachstumsdauer 2 Minuten ergeben hatte¹⁾).

Neuerdings versuchten JONES und MELVILLE²⁾, die Lebensdauer der aktiven Teilchen abzuschätzen, indem sie den von ihnen zurückgelegten Diffusionsweg maßen. Sie regten in Dampf von Acrylsäure-ester durch zwei parallele Lichtstrahlen Polymerisation an und bestimmten den Abstand derselben, bei dem das Wachstum aktiver Teilchen die aus dem einen Strahl kamen durch solche, die aus dem anderen kamen, noch abgebrochen wurde. Unter bestimmten (allerdings nicht sehr sicheren) Annahmen über die Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen erhielten sie dann für ihre mittlere Lebensdauer 1·8 Sekunden (bei einem Polymerisationsgrad von ungefähr 50 bis 100). Der sterische Faktor des Wachstums ist dann etwa 10^{-5} bei einer Aktivierungsenergie von 4 kcal/Mol.

Auch diese Versuche sind gut zu verstehen, wenn man das Zutreffen eines Radikalmechanismus annimmt. Ungeklärt ist bislang noch die Frage, auf welche Weise während des Primäraktes der Radikalzustand entsteht.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir verbindlichst der Förderungsgemeinschaft der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie sowie der Freiburger wissenschaftlichen Gesellschaft. Die I.G. Farbenindustrie (Werk Ludwigshafen) stellte uns freundlicherweise die Ausgangsstoffe zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

¹⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187.

²⁾ T. T. JONES und H. W. MELVILLE, Proc. Roy. Soc. London (A) **175** (1940) 962.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 133: Stickstoffkörper XXII: Chlor- und Brompikrin. Trichloracetamid.

Von

Hildegard Wittek.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 20. 10. 41.)

Es werden die RAMAN-Spektren von Brompikrin, Trichloracetat und Trichloracetamid mitgeteilt; für die zwei erstgenannten Substanzen wurden auch Polarisationsmessungen und für Chlorpikrin Aufnahmen mit großer Dispersion durchgeführt. Die Schwingungsspektren werden analysiert und zu 13 der möglichen 15 Schwingungsformen der Systeme $X_3C \cdot NO_2$ die beobachteten Frequenzen zugeordnet. Die Symmetrie C_{3v} der Gruppe X_3C wird durch den Substituenten NO_2 nicht gestört und die Entartung der Schwingungen nicht aufgehoben. Die in $Cl_3C \cdot NO_2$ auftretende überzählige Linie im hohen Frequenzgebiet, die zur Vermutung des Vorhandenseins einer zweiten Molekülform Anlaß gab, fehlt in $Br_3C \cdot NO_2$; vermutlich verdankt sie einer Fermi-Resonanz ihr Entstehen. Die Spektren von $Cl_3C \cdot CO \cdot NH_2$ und $[Cl_3C \cdot CO_2]^-$ sind dem Spektrum von $Cl_3C \cdot NO_2$ in der Frequenzverteilung sehr ähnlich (Bindungsausgleich der Gruppe $CO \cdot NH_2$!), jedoch bestehen beim Trichloracetat Unterschiede bezüglich der Polarisationsverhältnisse.

In den aliphatischen Nitrokörpern $H_{2n+1}C_n \cdot NO_2$ kann man bekanntlich¹⁾ die Frequenzen 610 (p), 1380 (p) und 1550 (dp) den Eigenschwingungen der dreiatomigen Nitrogruppe NO_2 zuordnen. Die symmetrische Valenzfrequenz 1380 ist aber von einem meist kräftigen Trabanten begleitet, dessen Existenz schon den ersten Beobachtern auffiel, und mit dessen Aufklärung sich später PENDL, REITZ und SABATHY²⁾ beschäftigten, ohne allerdings zu einem endgültigen Ergebnis zu gelangen. Da eine gesättigte offene Seitenkette keiner so schnellen Schwingungen fähig ist, scheint es nur drei Möglichkeiten zur Erklärung zu geben: Entweder handelt es sich um eine CH -Frequenz oder um FERMI-Resonanz oder um eine zweite Form der Nitrogruppe.

FERMI-Resonanz wäre ohne weiteres verständlich, wenn die Deformationsschwingung der NO_2 -Gruppe zu einer Frequenz um $1380/2 = 690 \text{ cm}^{-1}$ führen würde; dies ist aber nicht der Fall, vielmehr weisen die Spektren der Nitroparaffine gerade um 700 eine Frequenzlücke auf.

¹⁾ A. DADIEU, F. JELE und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. 58 (1931) 428.

²⁾ E. PENDL, A. W. REITZ und R. SABATHY, Proc. Indian Acad. Sci. 8 (1938) 508.

Am nächstliegenden ist die Deutung als CH -Frequenz, wie dies auch kürzlich wieder WELLS und WILSON¹⁾ vorschlugen, die auf Grund ihrer Analyse des Nitromethanspektrums zu dem Schluß kamen, es sei kein Grund zur Vermutung vorhanden, daß die Nitrogruppe eine zweite Form bilden könnte. Auf diese, übrigens sehr mit Vorbehalt geäußerte Vermutung wären PENDL, REITZ und SABATHY natürlich auch nicht gekommen, wenn dieses Doublett nur im Nitromethanspektrum auftreten würde. Die Begründung liegt vielmehr in dem immerhin auffallenden Umstand, daß das Doublett auch bei Störung der CH_3 -Konfiguration, also z. B. für die Seitenketten von der Form $R \cdot H_2C$ und $\begin{smallmatrix} R' \\ R \end{smallmatrix} > HC$ erhalten bleibt, ja sich sogar im Chlorpikrin, das überhaupt keine CH -Bindungen enthält, wiederfindet.

Um einen Beitrag zur Klärung dieser Angelegenheit zu geben, wurde im Rahmen der im Gange befindlichen Untersuchungen an Körpern mit NO_2 - und NO -Gruppen auch Brompikrin spektroskopiert, da das Resultat der einzigen bisher vorliegenden Beobachtung von MILONE²⁾ offensichtlich ganz unzulänglich war. Ferner wurde zur Sicherstellung einer von MÉDARD³⁾ gemeldeten Linienaufspaltung im Spektrum des Chlorpikrins (Nr. 2, 3 in Tabelle 1) diese Substanz nochmals mit großer Dispersion aufgenommen. Endlich wurden des Vergleiches wegen die strukturverwandten Moleküle Trichloracetamid $Cl_3C \cdot CO \cdot NH_2$ und Trichloracetat $[Cl_3C \cdot CO_2]^-$ bearbeitet. Erstere Substanz wurde bisher überhaupt noch nicht untersucht, letztere zwar von GHOSH und KAR⁴⁾ und GUPTA⁵⁾, aber mit wenig übereinstimmendem Ergebnis.

Experimentelles.

1. Chlorpikrin $Cl_3C \cdot NO_2$ (Kahlbaum). Zweimalige Destillation bei vermindertem Druck. $Kp_{87}: 50.0^\circ$. Aufnahmen mit großer Dispersion; Pl. A 73, m. F., $t=36$; Pl. A 74, o. F., $t=7$; im letzteren Fall wegen Verfärbung 14maliger Substanzwechsel; $Sp. st., Ugd. s., n=39$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 denen von MILONE, MÉDARD und von PENDL, REITZ und SABATHY (P.R.S.) an der Normal- und an der Polarisationsapparatur gewonnenen gegenübergestellt. In der letzten Spalte sind unter i_τ bzw. i_σ die am τ - bzw. σ -Spektrum subjektiv

1) A. J. WELLS u. E. B. WILSON, J. chem. Physics **9** (1941) 319. 2) M. MILONE, Gazz. chim. Ital. **63** (1933) 334. 3) L. MÉDARD, J. Chim. physique **32** (1935) 136.

4) I. C. GHOSH und B. C. KAR, J. phys. Chem. **35** (1931) 1735. 5) J. GUPTA, Indian J. Physics **10** (1936) 117, 313.

geschätzten Intensitäten, unter I und ϱ die mit dem Photometer ermittelte Gesamtintensität $I = i_\tau + i_n$ und der Depolarisationsfaktor $\varrho = i_n/i_\tau$ angegeben.

Tabelle 1. Chlorpikrin $C_3C \cdot NO_2$.

Nr.	MILONE	MÉDARD	P.R.S.	WITTEK	P.R.S.	i_τ, i_σ	I	ϱ
1	201 (2)	203 (sst)	200 (8)	202 (8 b, d) ($\pm f, \pm e$)	202	(5 b, 4 b)	113	0'81
2	—	288 (st)	—	287 (6 d) ($k, f, \pm e$)	—	—	—	—
3	298 (2)	298 (st)	292 (6 b)	296 (8 d) ($k, f, \pm e$)	292	(6 b, 5 b)	158	0'66
4	—	4 0 (s)	—	412 (00) (e)	—	—	—	—
5	429 (2)	439 (sst)	438 (12 b)	439 (12 b) ($k, i, g, f, \pm e$)	440	(8 b, 3)	308	0'09
6	—	—	519 (00?)	—	—	—	—	—
7	—	—	673 (1)	673 (0) (e)	668	(00, 00)	—	$dp?$
8	720 (1)	706 (mst)	705 (7 b)	710 (6 b, d) (k, f, e)	712	(3, 2 1/2)	48	0'70
9	848 (1)	842 (mst)	840 (8)	844 (8) (k, i, g, f, e)	841	(5, 1)	60	0'27
10	—	—	—	865 (00) (e)	—	—	—	—
11	—	900 (s, b)	901 (1/2)	910 (00) (e)	911	(00, —)	—	$p?$
12	—	—	1025 (00)	—	—	—	—	—
13	—	—	1105 (00)	—	—	—	—	—
14	—	—	—	1275 (00?) (e)	—	—	—	—
15	1333 (2)	1310 (st)	1308 (6)	1306 (6 d, k, i, f, e)	1318	(3, 1)	27	0'49
16	—	1349 (s)	1345 (3)	1345 (3) (k, e)	1343	(1, 00)	12	0'46
17	1578 (2)	1607 (m)	1604 (5 b)	1605 (5 b) (k, e)	1609	(2, 1 b)	18	0'79

Durch die Beobachtungen mit großer Dispersion wurde MÉDARD'S Befund, betreffend die Doppelheit der Linie 2, 3 und das Auftreten der Linie 4, bestätigt; die von P.R.S. angegebenen Linien 6, 12, 13 wurden nicht gefunden, dafür aber zwei neue fragliche Linien Nr. 10 und 14 gemessen. Die Linie 5 zeigt deutlich Unsymmetrie: sie ist am roten Rand scharf, am blauen diffus.

2. Brompikrin $Br_3C \cdot NO_2$ (Heyl) wurde mit Hg geschüttelt und über Hg mehrmals im Vakuum destilliert, zuletzt in das RAMAN-Rohr, das dann evakuiert abgeschmolzen wurde. Kp.₃₀: 88°. Die Gelbstichigkeit der Substanz vertieft sich schnell bei Belichtung, weshalb nur Aufnahmen mit gefiltertem Erregerlicht durchgeführt wurden. Und zwar:

I. Mit der Normalapparatur, Pl. 3208. m. F., $t = 9\frac{1}{2}$, Kreislaufapparatur¹⁾; $Sp.$ st., $Ugd.$ s., $n = 20$.

II. Mit großer Dispersion, Pl. A 77, m. F., $t = 37$, 25-maliger Substanzwechsel; $Sp.$ st., $Ugd.$ s., $n = 33$.

III. Mit der Polarisationsapparatur, Pl. 568, m. F., $t = 72$, 18-maliger Substanzwechsel; $Sp.$ st., $Ugd.$ s., $n = 14$.

Die Messungsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammen- und denen MILONES gegenübergestellt. Letztere sind offenbar ganz unzureichend:

¹⁾ Vgl. L. KAHOVEC und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 123.

das Fehlen der Linien Nr. 7, 9, 11, die — man vergleiche die quantitativen Angaben für I — gleiche oder höhere Intensität aufweisen als die von MILONE erfaßten Linien Nr. 10, 12, 13, 14, ist ganz unverständlich.

Tabelle 2. Brompikrin $Br_3C \cdot NO_2$.

Nr.	MILONE	I	II	III	i_{π}, i_{σ}	I	ϱ
1	134 (2)	139 (10) ($\pm e, \pm c$)	138 (10) ($f, \pm e$)	137	(8, 7)	80	0'76
2	192 (2)	189 (6) ($\pm e, \pm c$)	190 (5) ($\pm e$)	190	(6, 5)	46	0'77
3		211 (8) ($\pm e, \pm c$)	214 (7) ($\pm e$)	211	(7, 4)	58	0'50
4	268 (2)	—	272 (00) (e)				
5		301 (15) ($\pm e, \pm c, +b, +a$)	302 (14) ($f, \pm e$)	305	(12, 0)	164	0'03
6	—	—	324 (00) (e)				
7	—	389 (10) (e, c)	394 (4) (e)	384	(6, 4)	33	0'91
8	—	516 (00) (e, c)					
9	—	610 (6) (e, c)	613 (3b, d) (e)	613	(6, 5)	22	0'82
10	660 (1)	663 (7) (e, c)	669 (5d) (e)	672	(7, 6)	34	0'75
11	—	795 (7b) (f, e, c)	799 (3b +) (e)	801	(7, 6)	29	0'73
12	832 (1)	836 (8) (e, c)	844 (5) (e)	840	(8, 1)	27	0'28
13	1324 (2)	1303 (8) (e)	1304 (7) (e)	1311	(10, 6)	32	0'32
14	1569 (2)	1587 (7) (e)	1590 (5b, d) (e)	1595	(9, 8)	24	0'74

3. Trichloracetamid $Cl_3C \cdot CO \cdot NH_2$ (vorm. Fränkel-Landau) wurde zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert und getrocknet. Fp. 142° [Lit. Fp. 141°]. Aufnahmen am Kristallpulver in den Festkörperapparaturen F_1 , Pl. 518, $t=50$ bzw. Pl. 525, $t=70$ (bei verengertem Vorzerlegungsspalt) und F_2 , Pl. 248, $t=33$ bzw. Pl. 249, $t=48$; in letzterem Falle war das Streuspektrum schwach, der Ugd m. bis st.; $n=17$. Ergebnis:

$\Delta\nu=436$ (7) (k, i, e); 657 ($1/2$) (k, e); 833 (2b) (k, e); 933 ($1/2$) (e); 1114 (4) (k, e); 1393 (3) (k, e); 1607 (0?) (e); 1691 (1) (e); 3170 (2b) (k); 3242 (1d) (k); 3357 (2b) (k).

4. Kalium-Trichloracetat $[Cl_3C \cdot CO_2]^- K^+$. Ein Teil der hier mitgeteilten Beobachtungen stammt schon aus dem Jahre 1938; er wurde durch Neuaufnahmen in der Normal- und Polarisationsapparatur und mit großer Dispersion ergänzt. Es liegen somit folgende Beobachtungen vor:

I. Am Kristallpulver in der Festkörperapparatur F_1 : Pl. 366, $t=59$; Pl. 368, $t=102$; Sp. s., Ugd . m., $n=9$.

II. An einer alkoholischen und an verschiedenen wässrigen nahezu gesättigten Lösungen mit $p_H \sim 6.5$ und $p_H \sim 9$, die teils mit Aktivkohle, teils mit Silikagel in der Kälte geschüttelt und durch Glas- oder Blaubandfilter (Ultrafilter werden angegriffen und undurchlässig) filtriert wurden. Die alkoholische Lösung gibt das gleiche

Anionenspektrum wie die wässrige Lösung. Die Streuspektren hatten mittleren bis starken Untergrund. Aufnahmen: Pl. 2740, m. F., $t = 13$; Pl. 2743 (alkohol. Lösung), m. F., $t = 14$; Pl. 2748, m. F., $t = 24$; Pl. 2749, o. F., $t = 9$; alle vier Aufnahmen mit verengertem Spalt (0'04). Hinzu kommen Aufnahmen mit normaler Spaltweite (0'06): Pl. 3233, 3234, 3235, 3236, m. F., $t = 14$; bei denen der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration (p_H) und der Vorbehandlung auf den Ugd . untersucht wurde. Sie ergaben keine diesbezüglichen Anhaltspunkte. Alle so erhaltenen Spektren wurden zusammengezogen. $n = 27$.

III. Aufnahmen mit großer Dispersion: Pl. A 99, m. F., $t = 48$, $n = 15$.

IV. Aufnahmen in der Polarisationsapparatur: Pl. 384, $t = 64$; 575, $t = 48$; 576, $t = 60$.

Die in den einzelnen Apparaturen ermittelten Frequenzen sind in Tabelle 3 zusammengestellt, die auch die Messungen von GUPTA enthält; die Angaben von GHOSH und KAR: 264 (2), 286 (2), 414 (4),

Tabelle 3. K-Trichloracetat $[Cl_3C \cdot CO_2]^-$.

Nr.	I	II	III	IV	(i_n, i_a)	I	q	GUPTA
1	↑	197 (5sb) ($\pm e, c$)	200 (2sb)	199	(2b, 2b)	29	0 78	179 (2b)
2	verdeckt	280 (7) ($k, \pm e$)	282 (5b)	284	(4, $3\frac{1}{2}$)	41	0 84	280 (3)
3	↓	301 ($\frac{1}{2}$) (e)	302 ($\frac{1}{2}$)	309	(00?, —)			
4	433 (5) (e)	430 (12) ($k, i, f, \pm e, c$)	430 (10b)	432	(10, 2)	101	0 13	434 (6) (0'08)
5	—	592 (00?) (e, c)	—	586	(00?, —)			
6	694 (2) (e)	682 (2b) (e, c)	685 (1b)	692	(2d, 1d)	12	0 68	677 (1)
7	742 (2) (e)	741 (2b) (k, e)	749 (1b)	745	(2d, $\frac{1}{2}$ d)	10	0 33	
8	825 (3b) (e)	836 (4b) (e, c)	848 (2b)	843	(4b, 3b)	20	0 80	838 (2) (> 0'7)
9	937 (1) (e)	929 (1) (e)	938 (1)	930	($\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$)	9	0 76	946 (1b)
10	—	1020 (0b?) (e)						
11	1339 ($\frac{1}{2}$) (e)	1335 (4b) (k, e)	1334 (3b)	1339	(4, $\frac{1}{2}$)	18	0 42	1329 (3) (0'24)
12	1386 (0) (e)	1380 ($\frac{1}{2}$) (e)	1367 (00)					
13	1644 ($\frac{1}{2}$) (e)	1675 ($\frac{1}{2}$) (e)	1689 ($\frac{1}{2}$)	1670	(0, 00?)	10	δp	1667 (1) (> 0'7)

Tabelle 4. K-Trichloracetat, Polarisationsmessungen.

Nr.	$\mathcal{I}r$	Mittelwerte		Einzelwerte					
				Pl. 384, $t = 64$		Pl. 575, $t = 48$		Pl. 576, $t = 60$	
		q	I	q	I	q	I	q	I
1	199 (4b)	(0'78)	(29)	(0'83)	(34)	(0'88)	(30)	(0'63)	(25)
2	284 ($7\frac{1}{2}$)	(0'84)	(41)	(0'88)	(49)	(0'84)	(36)	(0'81)	(38)
4	*432 (12)	0'13	101*	0'13	101*	0'11	101*	0'15	101*
6	692 (3d)	0'68	12	0'69	14	0'62	10	0'75	11
7	745 ($2\frac{1}{2}$)	0'33	10	0'33	14	p	8	p	9
8	843 (7b)	0'80	20	0'84	20	0'70	19	0'86	20
9	930 (1)	0'76	9	0'86	10	—	—	0'64	8
11	1339 ($4\frac{1}{2}$)	0'42	18	0'48	18	0'35	19	0'45	18
13	1670 ($\frac{1}{2}$)	δp	10	δp	10				

430 (4), 653 (2), 755 (1), 836 (1), 1449 (1) für eine *Na*-Salzlösung passen gar nicht zur Tabelle 3. In Tabelle 4 sind die Einzelwerte der drei Polarisationsaufnahmen für ϱ und \bar{I} (letztere zwecks Mittelung angeglichen an der Stelle $\Delta\nu=432$) und die daraus gebildeten Mittel eingetragen.

Diskussion der Ergebnisse.

1. Die Molekülstruktur der Halogenpikrine. Die antisymmetrische $\omega(\text{NO}_2)$ -Valenzfrequenz Nr. 17 in Tabelle 1 und Nr. 14 in Tabelle 2 ist wohl als depolarisiert anzusehen. Daraus folgt, daß eine Symmetrieebene vorhanden ist, die den $\angle \text{ONO}$ halbiert und die Atome $\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{Cl}$ enthält; die restlichen zwei *O*- und zwei *Cl*-Atome besetzen „allgemeine Punkte“. Das 7-atomige System hat 15 Schwingungsformen, die sich in folgender Art einerseits auf die CCl_3 - und die CNO_2 -Gruppe, andererseits auf die beiden in der Symmetriegruppe C_s zu unterscheidenden Klassen verteilen:

	σ	Auswahl	CCl_3	CNO_2	Σ
A'	ϵ	p, a	4	5	9
A''	as	dp, a	2	4	6

Dabei können die Atome der CNO_2 -Gruppe entweder in ein und derselben Ebene liegen, so daß die Gruppe für sich allein genommen die Symmetrie C_{2v} besäße, oder es kann die Ebene der NO_2 -Gruppe an die CN -Bindung gewinkelt angesetzt sein.

2. Die tiefen Frequenzen unter 500 cm^{-1} . Ein System $\text{X}_3\text{C} \cdot \text{Y}$ mit einheitlichem Substituenten *Y* vollführt drei zweifach (II) entartete und drei einfache (I) Schwingungen, von denen für $\text{X} = \text{Cl}$ oder *Br* und für *Y* schwerer als *F* zwei zweifache und zwei einfache zu Frequenzen im Gebiet unter 550 cm^{-1} gehören. Es ist zunächst von Interesse und für die weitere Analyse zweckmäßig festzustellen, wie sich in dieser Hinsicht ein System $\text{X}_3\text{C} \cdot \text{Y}$ mit dem nicht einheitlichen Substituenten $\text{Y} = \text{NO}_2$ verhält. Zu diesem Zweck wird in Abb. 1 der spektrale Übergang $\text{X}_3\text{C} \cdot \text{NO}_2 \rightarrow \text{X}_3\text{C} \cdot \text{Br} \rightarrow \text{X}_3\text{C}$ -Radikal durchgeführt, wobei für X_3C die um die CH -Frequenzen verminderten Spektren von Chloroform bzw. Bromoform X_3CH verwendet werden. Bezüglich der Analyse des $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{Br}$ -Spektrums sei dabei auf WAGNER und KOHLRAUSCH¹⁾ verwiesen.

¹⁾ J. WAGNER und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 45 (1939) 93. Abb. 3.

Betrachtet man in Abb. 1 das tiefe Frequenzgebiet unter 500 cm^{-1} , so erkennt man sofort, daß sich hier in bezug auf Entartung die Systeme mit einheitlichem und nicht einheitlichem Substituenten Y gleichartig verhalten; wobei zu berücksichtigen ist, daß dem Vergleichsmolekül $\text{Br}_3\text{C}\cdot\text{Br}$ die höhere Symmetrie T_d zukommt. Der Frequenzübergang vom leichteren zum schwereren Substituenten Y läßt sich widerspruchsfrei so herstellen, wie wenn die NO_2 -Gruppe nicht komplex wäre und die Gesamtsymmetrie des Moleküles nicht

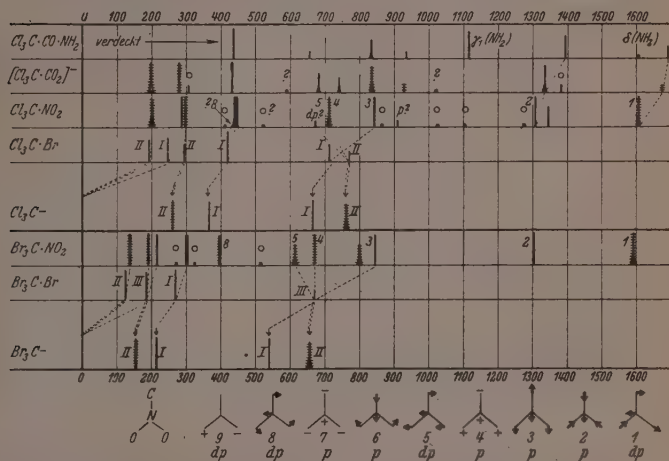


Abb. 1. Zur Analyse der Spektren von $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{NO}_2$ und $\text{Br}_3\text{C}\cdot\text{NO}_2$.

von C_{3v} auf C_s erniedrigt hätte. Dabei muß angenommen werden, daß von den beiden Linien 287 und 296 (Nr. 2, 3 in Tabelle 1), für die im Polarisationsapparat die Auflösung nicht erzielt und nur der gemeinsame ρ -Wert 0'66 gemessen werden konnte, die tiefere p , die höhere dp ist. Daß dies statthaft ist, sieht man aus dem Vergleich mit $\text{Br}_3\text{C}\cdot\text{NO}_2$: Wären dort die analogen Linien 190 und 214 (Nr. 2, 3 in Tabelle 2) nicht zu trennen gewesen, so wäre, wie man aus dem Verhältnis der Intensitätssummen beider Linien im σ - und π -Spektrum entnimmt, der ρ -Wert 0'61 bestimmt worden.

3. Die CNO_2 -Gruppe. Im Hinblick auf den Unterschied in den rücktreibenden Kräften und mitschwingenden Massen, der bei der

Cl_3C -Gruppe einerseits, der CNO_2 -Gruppe andererseits besteht, kann man mit hinreichender Näherung nun so vorgehen, als ob das eben besprochene Frequenzgebiet den Schwingungen der ersteren, das übrige Gebiet den Schwingungen der letzteren bzw. den Schwingungen beider Gruppen gegeneinander zugehörte. Diese Schwingungsformen sind schematisch am unteren Rand der Abb. 1 angedeutet, wobei die Symmetrieebene des ganzen Moleküles senkrecht zur Papierebene zu denken ist. Von diesen Formen entsprechen 1, 2, 3, 6, 7, 8 jenen einer freien Gruppe CNO_2 , wobei im besonderen 1, 2, 6 den Eigenschwingungen der NO_2 -Gruppe zukämen, soweit man diese von den anderen zu trennen berechtigt ist. Bei 4 und 5 schwingt die NO_2 -Gruppe als Ganzes gegen die CCl_3 -Gruppe; dies entspricht bei einem leichten einheitlichen Substituenten (z. B. in $X_3C \cdot Y$ mit $Y = F$) der aufgespaltenen Deformationsschwingung der CY -Bindung, während Form 3 zur entsprechenden einfachen Valenzschwingung derselben gehört.

Es ist nun leicht, zunächst den Formen 1, 2, 3, die Frequenzen in den Spektren $X_3C \cdot NO_2$ durch Eintragung der Ziffern zuzuordnen: dabei fügt sich die „CN-Frequenz“ 3 wieder gut in den spektralen Übergang. Da die Biegungsschwingung einer einfachen $C - Y$ -Bindung ganz anders aussieht, als die der komplexen $C - N \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ -Gruppe, wird man Gleiches von den Deformationsfrequenzen 4 und 5 nicht erwarten dürfen. Die in der Abbildung getroffene Zuordnung ist wohl die einzig mögliche, da alle zu 6 bis 9 gehörigen Frequenzen bei tieferen Werten gesucht werden müssen. Die geringe Polarisierung, die für Linie 4 gefunden wurde (Nr. 8, $\rho = 0.70$ in Tabelle 1, Nr. 10, $\rho = 0.75$ in Tabelle 2), spricht dafür, daß die CNO_2 -Gruppe ebene Struktur hat: denn dann kommt ihr wegen der wechselseitigen geringen Symmetrieeinflussung mit dem Rest CCl_3 nahezu die Symmetrie C_{2v} zu, in der 4 und auch Form 7 depolarisiert auftreten sollten.

Größere Unsicherheit herrscht bei der Zuordnung der restlichen Frequenzen. Zunächst scheint die Frequenz 390 in Brompikrin (Nr. 7 in Tabelle 2) kein Gegenstück im Chlorpikrin zu haben: beurteilt nach den X -abhängigen Frequenzen 4 und 5 müßte sie bei etwa 390 ± 50

440 zu suchen sein und somit mit der überstarken Linie 440 des Chlorpikrins zusammenfallen. In der Tat zeigt diese Linie – zum Unterschied von der Linie 300 im Brompikrin – eine diffuse Verbreiterung nach Rot und hat auch einen höheren ρ -Wert (0.09 statt

0'03), so daß die Überlagerung durch eine depolarisierte Linie gut vorstellbar ist. Wegen der hohen Depolarisation kommt nur Form 8 in Frage, da 9 vermutlich — wenn überhaupt aktiv — viel tiefer (behinderte Drehbarkeit) liegt.

4. Es verbleiben als nicht zugeordnet einerseits die Formen 6 und 7, andererseits eine Anzahl beobachteter, meist schwacher oder sehr schwacher Linien. Was letztere anbelangt, so lassen sie sich mehr oder weniger zwanglos als Ober- oder Kombinationstöne deuten: In Tabelle 1 (Chlorpikrin) Linie 4 als $411 \sim 2 \cdot 202 = 404$; Linie 10 als $865 \sim 2 \cdot 439 = 878$; Linie 12 als $1025 \sim 1308 - 292 = 1016$; Linie 1105 $\sim 1308 - 202 = 1106$; Linie 1275 $\sim 844 + 439 = 1283$ und Linie 11 als $910 \sim 710 + 202 = 912$. In Tabelle 2 (Brompikrin) Linie 4 als $270 \sim 2 \cdot 138 = 276$; Linie 6 als $324 \sim 138 + 190 = 328$; Linie 8 als $516 \sim 212 + 302 = 514$ und Linie 11 als $799 \sim 138 + 670 = 808$. In Tabelle 3 (Trichloracetat) Linie 5 als $589 \sim 2 \cdot 282 = 564$ (??), Linie 10 als $1020 \sim 198 + 836 = 1034$.

Das Zuordnungsergebnis ist somit:

X_3C, II	X_3C, I	X_3C, II	X_3C, I	8
$Cl_3C \cdot NO_2$: 202 (8b, 0'81); 287 (6, p);		296 (8, dp);	439 (12, < 0'09);	438 (? , dp)
$Br_3C \cdot NO_2$: 138 (10, 0'76); 214 (7, 0'50);		490 (5, 0'77);	302 (14, 0'03);	390 (4, 0'91).
5	4	3: $\omega(C \cdot N)$	2: $\omega(NO_2)$	1: $\omega(NO_2)$
$Cl_3C \cdot NO_2$: 671 (1_2 , dp?); 712 (6b, 0'70);		843 (8, 0'27);	1310 (6, 0'49);	1607 (5b, 0'79)
$Br_3C \cdot NO_2$: 612 (3b, 0'82); 668 (3b, 0'75);		840 (5, 0'28);	1306 (7, 0'32);	1591 (5b, 0'74).

Nicht gefunden wurden die symmetrischen Schwingungen 7: $\Gamma(NO_2)$ und 6: $\Lambda(NO_2)$; nicht zugeordnet wurden in $Cl_3C \cdot NO_2$ die Frequenzen 519 (00?) und 1345 (3); fraglich ist es, ob man die verhältnismäßig kräftigen Linien 907 (1_2 p?) in Chlor- und 798 (3b, 0'73) in Brompikrin als Obertöne deuten darf, obwohl nicht recht ersichtlich ist, zu welchen Grundschwingungen man sie zuordnen sollte.

5. In Brompikrin ist die NO_2 -Valenzschwingung 1306 von keinem Trabanten begleitet. Hier fehlt also jedenfalls jeder Grund, eine zweite Form der NO_2 -Gruppe zu vermuten. In Nitromethan $H_3C \cdot NO_2$ kann man den Trabanten als $\delta(CH)$ -Frequenz deuten. In Chlorpikrin könnte man als vorläufigen, wenn auch nicht ganz überzeugenden Ausweg die Erklärung heranziehen, daß der Trabant 1345 (3, p) der durch Fermiresonanz verstärkte Oberton von ω_3 ist, der die Frequenz $2 \cdot 671 = 1342$ haben und durch die Resonanz noch etwas erhöht werden sollte. Wie und ob sich in anderen einfacheren Nitroderivaten eine

Erklärung für den Trabanten findet, soll demnächst an Hand von verbessertem Beobachtungsmaterial erörtert werden.

6. Trichloracetamid: Sieht man in Übereinstimmung mit den Erfahrungen¹⁾ an anderen Körpern mit Amidgruppe die Linien 1114 (4) bzw. 1607 (0?) als zur γ_1 - bzw. δ_1 -Schwingung der NH_2 -Gruppe gehörig an, dann ist das unvollständige Spektrum des Trichloracetamids von gleichem Typus wie das des Chlorpikrins. Da die Frequenz 1393 (3) zur Kette gehören muß, für eine CN -Schwingung aber viel zu hoch ist, hat sich im System offenbar ein Bindungsausgleich zwischen den Grenzstrukturen $C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ und $C \begin{smallmatrix} O^- \\ \diagdown \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ aus-

gebildet, der die spektrale Ähnlichkeit mit einer CO_2 - oder NO_2 -Gruppe hervorruft und außerdem bewirkt, daß der „teilweise“ vierbindige Stickstoff eine erniedrigte NH -Valenzfrequenz um 3200 aufweist; deren Aufspaltung in die beobachteten Frequenzen 3170 (2b) und 3242 (1d) kann auf FERMI-Resonanz mit der Oktav von $\delta_1(NH_2)$, d. i. $2 \cdot 1607 = 3214$, geschoben werden.

7. Das Spektrum des Trichloracetations. Die Ähnlichkeit mit dem Spektrum von Chlorpikrin scheint im ersten Augenblick noch stärker ausgesprochen zu sein; der Trabant 1383 neben der symmetrischen CO_2 -Valenzfrequenz könnte wieder der Oktav von ω_5 , d. i. $2 \cdot 685 = 1370$, sein Auftreten verdanken. Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch, der die Ähnlichkeit wieder ganz verwischt: Die im $Cl_3C \cdot NO_2$ -Spektrum mit 5, 4, 3 bezifferten Frequenzen (vgl. Abb. 1) sind dort der Reihe nach dp , p , p , während sie im $Cl_3C \cdot CO_2$ -Spektrum p , p , dp sind. Eine Erklärung für diese Verschiedenheit des Polarisationszustandes bei sonst so ähnlicher und die gleiche Zuordnung herausfordernder Frequenzverteilung kann derzeit nicht gegeben werden.

Ich habe Herrn Dozent Dr. habil. L. KAHOVEC für viele Hilfe beim präparativen Arbeiten, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu danken.

¹⁾ Vgl. zuletzt: L. KAHOVEC u. J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 49 (1941) 156.

Über das Schwefelmonoxyd.

9. Mitteilung:

Zur Kenntnis des Absorptionsspektrums des Schwefelmonoxyds.

Von

Peter W. Schenk.

(Eingegangen am 27. 10. 41.)

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

Es wird dargelegt, daß zwischen der Deutung des in Schwefelmonoxyd in Absorption auftretenden Bandenspektrums als das eines metastabilen S_2 und den chemischen Befunden ein Widerspruch besteht. Versuche, diesen Widerspruch zu klären, werden beschrieben und diskutiert. Es wird gezeigt, daß das chemische Verhalten des Schwefelmonoxyds keinerlei Anhaltspunkte für die Annahme eines metastabilen S_2 bietet.

In den vorangegangenen Mitteilungen¹⁾ konnte gezeigt werden, daß bei gewissen Umsetzungen wie z. B. der Reaktion zwischen Schwefeldampf und Schwefeldioxyd in der Glimmentladung, der Verbrennung von Schwefel unter vermindertem Druck, der Einwirkung gewisser Metalle auf die Thionylhalogenide und andere ein neuartiges gasförmiges Oxyd des Schwefels gebildet wird. Die quantitative Analyse und Synthese dieses Oxyds ergab ein stöchiometrisches Verhältnis von Schwefel zu Sauerstoff wie 1:1, und die Umsetzung des Stoffes mit Chlor oder Brom führt zu den entsprechenden Thionylhalogeniden. Mit Alkali bildet das neue Oxyd einerseits Thiosulfat, andererseits tritt Disproportionierung zu Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff ein. Dieses Verhalten läßt das Oxyd als Schwefelmonoxyd erkennen. Es wurde weiterhin gezeigt, daß dieses Schwefelmonoxyd in der Gasphase, in der Hauptmenge wenigstens nicht direkt in Schwefel und Schwefeldioxyd, sondern auf dem Umwege über Polymere zu schwefelreicheren Polyoxyden nicht stöchiometrischer Zusammensetzung, die eine beträchtliche Stabilität besitzen, zerfällt. Der gleiche Zerfall wird an dem in flüssiger Luft mit orangeroter Farbe kondensierten sowie dem in gewissen Lösungsmitteln, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff gelösten Oxyd beobachtet. Gasdichtebestim-

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 150; **214** (1933) 33; **215** (1933) 113; **220** (1934) 268; **222** (1935) 177; **229** (1936) 305; **233** (1937) 385; **248** (1941) 297.

mungen ergaben Molekulargewichte von etwa 70. In Absorption zeigt das gasförmige Oxyd ein zwischen 2488 und 3396 Å liegendes charakteristisches Bandenspektrum, das den Nachweis dieser Verbindung bis zu Drucken unterhalb 10^{-2} mm mit großer Sicherheit gestattet. Die ursprünglich von CÖRDES¹⁾ und mir gegebene Deutung, daß es sich bei dem Träger dieses Spektrums um das Molekül SO handelt, ist neuerdings von CÖRDES²⁾ auf Grund einer Bandenanalyse verworfen worden. Er ist der Ansicht, daß der Träger dieses Spektrums ein metastabiles S_2 -Molekül sei. Zu dieser Deutung wurden gewisse Bedenken geäußert³⁾, die in dem Verhalten des Gases begründet waren. Das chemische Verhalten dieses Schwefeloxyds bietet nämlich, wie neuerlich gezeigt wurde⁴⁾, nicht den geringsten Anhalt für eine derartige Auffassung. Es erscheint deshalb notwendig, sich erneut mit der Deutung des Spektrums auseinanderzusetzen, um zu sehen, ob sie in irgendeiner Weise mit den chemischen Befunden in Einklang zu bringen ist.

Wenn die Deutung von CÖRDES zutreffend ist, so würde das bedeuten, daß neben den in der vorangegangenen Mitteilung geschilderten Umwandlungsprodukten des SO das metastabile S_2 -Molekül als weiteres hinzukäme. Dies wäre auf zwei Arten zu verstehen. Entweder könnte zwischen dem S_2 -Gas, SO_2 und SO bzw. seinen Polymeren ein Gleichgewicht etwa der Form $4 SO \rightleftharpoons S_2 + 2 SO_2$ eingestellt sein, oder das SO bzw. eines seiner Polymeren müßte bei seinem Zerfall über die Stufe des metastabilen S_2 -Gases zu Schwefel zerfallen. Nimmt man die Deutung von CÖRDES als unrichtig an, so wäre zu erwägen, welches andere Produkt für das Absorptionsspektrum als Träger in Frage kommen könnte. Es sollen im folgenden einige Versuche beschrieben werden, die mit dem Ziele angestellt wurden, eine Entscheidung in irgendeinem Sinne zu erzielen. Es soll vorausgeschickt werden, daß es sich bei der vorliegenden Untersuchung nicht um eine Kritik der CÖRDESSchen Bandenanalyse als solcher handelt, die in eindeutiger Form nur vom spektroskopischen Standpunkt erfolgen könnte. Es wird lediglich gezeigt werden, daß die CÖRDESSche Deutung vom Standpunkt des Verhaltens des neuen Oxyds aus betrachtet recht schwer zu verstehen ist.

¹⁾ H. CÖRDES und P. W. SCHENK, Z. Elektrochem. **39** (1933) 594. ²⁾ H. CÖRDES, Z. Physik **105** (1937) 251. ³⁾ P. W. SCHENK, Z. Physik **106** (1937) 271.
⁴⁾ P. W. SCHENK, Z. anorg. allg. Chem. **248** (1941) 297.

Experimenteller Teil.

Wenn das S_2 -Gas ein Umwandlungsprodukt des SO etwa nach der Bruttogleichung $4 SO = S_{2\text{metast.}} + 2 SO_2$ ist, so könnte man hoffen, daß es gelingen müßte, ehe sich genügend S_2 nach dieser Reaktion gebildet hat, entweder gar kein Spektrum oder eventuell auch das „wahre“ SO -Spektrum zu finden. Zwei Versuche dienten diesem Ziele. Einmal wurde unmittelbar hinter einer Entladung in Schwefeldampf und Schwefeldioxyd das Absorptionsspektrum aufgenommen. Die Abb. 1 zeigt das Schema der Apparatur. A ist das übliche Entladungsrohr, B das Absorptionsrohr. Das Gas strömte in der Mitte ein, um ein Beschlagen der Fenster mit Schwefeldampf zu verhindern. In Wirklichkeit standen Absorptionsrohr und Entladungsrohr senkrecht zueinander. An den Enden des Absorptionsrohres wurde über eine Falle abgepumpt. Als Lichtquelle C diente eine Wasserstofflampe. D stellt den Spektrographenspalt dar. Es wurden verschiedene Reihen von Aufnahmen gemacht, die sich dadurch unterschieden, daß die Verbindung F zwischen Entladungs- und Absorptionsrohr verschieden lang gemacht war. Sie zeigten alle die wiederholt beschriebenen Banden und man fand keinen Unterschied im Spektrum, ob das Verbindungsrohr F zwischen A und B kurz oder lang war. War es sehr kurz, so trat lediglich noch ein neues Bandensystem auf, das als das des normalen zweiatomigen Schwefels identifiziert wurde.

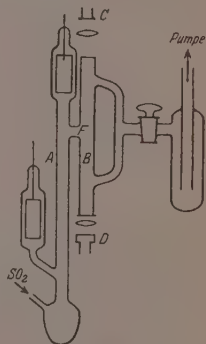


Abb. 1. Apparatur zur Aufnahme des Absorptionsspektrums unmittelbar hinter einer Entladung in Schwefeldampf und Schwefeldioxyd.

Der zweite Versuch ging von dem Gedanken aus, das SO bei möglichst tiefer Temperatur zu erzeugen und ebenfalls so rasch als möglich zu spektroskopieren. Es wurde deshalb in beistehend gezeichneter Apparatur (Abb. 2) aus festem Schwefel und atomarem Sauerstoff hergestellt. A ist ein Absorptionsrohr aus Quarz, das sich in einem Kühlgefäß befindet. In dem Schenkel, in den aus einem Entladungsrohr B Sauerstoffatome einströmen können, befindet sich etwas Schwefel bei S angeschmolzen. Sobald man O -Atome im Vakuum einströmen läßt, tritt bei S an der Stelle, wo der Schwefel sitzt, eine

fahle Lumineszenz auf, und in der Falle *G* bildet sich das früher beschriebene charakteristische orangerote Kondensat. Das Spektrum zeigt die bekannten Banden. Kühlt man nun *A* unter Zimmertemperatur, so werden die Banden schwächer, ebenso die Lumineszenz und das orangerote Kondensat. Schließlich hört die Reaktion bei Temperaturen, die noch oberhalb der des CO_2 -Schnees liegen, völlig auf. Irgendwelche Andeutungen für eine Veränderung des Spektrums wurden nicht beobachtet.

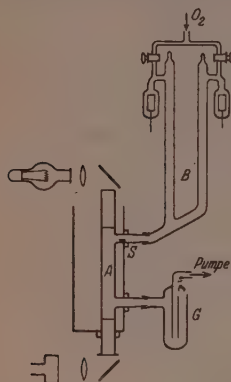


Abb. 2. Apparatur zur Aufnahme des Absorptionsspektrums des Schwefelmonoxyds bei niedriger Temperatur.

Schließlich versuchte ich auf chemischem Wege eine Trennung der das Spektrum erzeugenden Substanz von ihrer Muttersubstanz zu erzielen. Ich brachte zu diesem Zweck in ein mit einem SO -Erzeuger verbundenes Absorptionsrohr Quecksilber, weil ich hoffte, daß dies mit dem S_2 vielleicht rascher reagieren würde. Das Absorptionsrohr konnte auch geheizt werden. In anderen Versuchen wurde Kupfer oder Natrium verwendet. Auch Versuche derart,

daß das Gas erst über die Metalle auch bei erhöhter Temperatur geleitet und hernach erst spektroskopiert wurde, wurden angestellt,

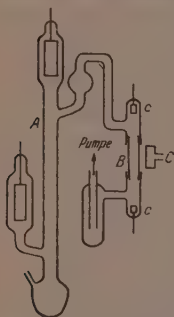


Abb. 3. Apparatur zur Aufnahme von SO in Emission.

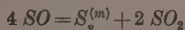
ohne daß irgendeine Veränderung des Spektrums beobachtet wurde, die darauf hätte schließen lassen, daß die das Spektrum verursachende Substanz mit der die chemischen Eigenschaften bestimmenden nicht identisch wäre. Das Spektrum verschwand stets dann, wenn auch das orangerote Kondensat verschwand und sich in der Falle nur SO_2 fand. Auch verschiedene weitere Versuche mit dem gleichen Ziele zeigten nicht den geringsten Anhaltspunkt für eine solche Annahme und es kann deshalb auf ihre Wiedergabe verzichtet werden. Nur ein Versuch soll noch beschrieben werden, in dem das SO in Emission aufgenommen wurde. Man ging dabei so vor, daß

die aus einer Entladung in Schwefel und Schwefeldioxyd abgesaugten Gase durch eine schwache Hilfsentladung von nur wenigen Milliampere zum Leuchten angeregt wurden und das emittierte Licht spektroskopiert wurde. Die Apparatur ist in Abb. 3 gezeigt. *A* ist das Entladungsrohr zur *SO*-Erzeugung. *B* ist ein Quarzrohr mit eingebauten *Al*-Elektroden *c*, *C* der Spektrographenspalt. Wurde zunächst *SO*₂ einströmen gelassen und die Hilfsentladung zwischen *C* in Gang gebracht, so zeigte die Aufnahme die von HENRY und WOLFF¹⁾ dem *SO* zugeordneten Banden. Wurde nun die Entladung in *A* in Betrieb gesetzt, ohne etwas sonst an der Strömungsgeschwindigkeit zu ändern, und unter gleichen Bedingungen eine zweite Aufnahme des Lumineszenzlichtes in *B* gemacht, so zeigte diese Aufnahme die HENRY-WOLFFschen *SO*-Banden mit unverkennbar höherer Intensität, was also anzeigt, daß die Konzentration des Trägers, also des *SO* erheblich zugenommen hat.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Es mag gleich vorweggenommen sein, daß keiner der geschilderten Versuche die Unrichtigkeit der CORDESSchen Deutung des Spektrums zwingend beweisen könnte. Es kann aber nicht geleugnet werden, daß diese Versuche gegen die CORDESSche Deutung sprechen.

Die Versuche, das Gas unmittelbar nach seiner Bildung zu spektroskopieren, zeigen folgendes: Die Strömungsgeschwindigkeiten lassen sich bei den zur Verwendung kommenden Drucken auf einige Meter je Sekunde schätzen. Man kann also schätzen, daß die Aufnahme des Spektrums im Mittel etwa 0.1 Sekunde nach der Bildung des Gases erfolgt. Diese Zeit ist so gering, daß nicht einmal die normalen *S*₂-Molekeln Zeit genug zur Polymerisation zu *S*₈ finden, weshalb die normalen *S*₂-Banden erkennbar werden. Eine Veränderung des anderen Spektrums tritt nicht ein, gleichgültig, ob die Verbindung zwischen Absorptionsrohr und *SO*-Erzeuger kurz oder lang ist. Wenn also der Träger der Banden das metastabile *S*₂ nach CORDES wäre, so müßte der Zerfall des *SO* nach



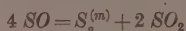
ein außerordentlich rascher sein. Nun findet man aber auch nach Stunden noch, daß das Gas *SO* enthält, das man auf Grund seiner Reaktionen, wie in der vorangegangenen Mitteilung²⁾ gezeigt wurde,

¹⁾ V. HENRY und F. WOLFF, J. Physique Radium 10 (1929) 81.

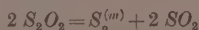
²⁾ P. W. SCHENK, Z. anorg. allg. Chem. 248 (1941) 297.

erkennen kann. Zudem könnte die einzige Reaktion, die das metastabile S_2 -Molekül noch eingehen könnte, nur die Polymerisation zu S_8 sein, d. h. das Zerfallsprodukt des SO sollte Schwefel sein. Das ist aber nicht der Fall, wie ebenfalls kürzlich gezeigt wurde, sondern sowohl in der Gasphase, wie in Lösung und im kondensierten Zustand tritt als Zerfallsprodukt ein recht stabiles Polyschwefeloxyd auf. Damit aber wird die Annahme, daß das metastabile S_2 ein kinetisches Zwischenprodukt beim Zerfall des Schwefelmonoxyds ist, sehr unwahrscheinlich.

Die zweite Möglichkeit, an die zu denken wäre, ist die, daß zwischen SO einerseits und dem metastabilen S_2 ein Gleichgewicht etwa der Form



eingestellt wäre. Herr H. ZEISE war so freundlich, dieses Gleichgewicht aus den von CORDES gegebenen Daten zu berechnen. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in der folgenden Mitteilung wiedergegeben. Es zeigt, daß auch die Annahme eines solchen Gleichgewichtes nicht geeignet ist, die Schwierigkeiten zu beheben, da das Gleichgewicht völlig auf der Seite von $S_2^{(m)}$ liegen würde. Da aber beträchtliche Mengen SO auf Grund seiner Reaktionen gefunden werden, scheidet auch diese Möglichkeit aus. Einen Ausweg könnte vielleicht die Annahme bieten, daß das Gleichgewicht die Form



hätte. Über dieses Gleichgewicht lassen sich keine Aussagen machen, da über die energetischen Verhältnisse eines S_2O_2 -Moleküls nichts bekannt ist. Macht man diese Annahme, so wäre allerdings eine Reihe recht spezieller Voraussetzungen nötig. So müßte S_2O_2 gegenüber SO natürlich erheblich exotherm sein. Zudem müßte, um die Molgewichte des Gases, die um 70 liegend gefunden werden¹⁾, verstehen zu können, das Gleichgewicht etwa in obigem stöchiometrischen Verhältnis eingestellt sein. Beim Kondensieren müßte es weiterhin in der Weise einfrieren, daß eine Polymerisation zwischen $S_2^{(m)}$ und S_2O_2 zu den Polyschwefeloxiden einträte. Dasselbe müßte eintreten beim Lösen des Gases in den beschriebenen Lösungsmitteln¹⁾. Mit so speziellen Voraussetzungen aber verliert auch die Annahme eines solchen Gleichgewichtes an Wahrscheinlichkeit.

¹⁾ P. W. SCHENK, Z. anorg. allg. Chem. 248 (1941) 297.

Damit aber erweist es sich, daß die Gegensätze, die sich zwischen der Deutung des Bandenspektrums und den chemischen Befunden ergeben, kaum noch zu überbrücken sind. Dies hat verschiedene Autoren veranlaßt, als Träger des Spektrums andere Moleküle in Betracht zu ziehen. So ist von BASRUR SANVIJA RAO¹⁾ ein Molekül S_2O in Vorschlag gebracht worden. Vom chemischen Standpunkt ließe sich hiergegen nichts einwenden, da sein Auftreten in der Gasphase durchaus im Rahmen des möglichen liegen. V. JAKOWLEWA und B. KONDRATJEW²⁾ diskutieren auf Grund photochemischer Untersuchungen und energetischer Betrachtungen S_2O_2 als Träger. Da sie in ihrer Mitteilung auf noch unveröffentlichte Versuche verweisen, mag der Hinweis auf diese Untersuchung hier genügen.

Herrn Prof. Dr. R. SCHWARZ danke ich für sein Interesse an der vorliegenden Untersuchung.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit dankenswerterweise durch Geldmittel und Apparate.

¹⁾ B. S. RAO, Proc. Ind. Acad. Sci. **10**, 491. ²⁾ V. JAKOWLEWA und B. KONDRATJEW, Acta Physicochimica URSS. **13** (1940) 241.

Das Gasgleichgewicht $2 SO \rightleftharpoons \frac{1}{2} S_2^* + SO_2$.

Von

H. Zeise.

(Eingegangen am 27. 10. 41.)

Zunächst werden die bekannten, quantenstatistisch berechneten Konstanten K_p für das Gleichgewicht $2 SO \rightleftharpoons \frac{1}{2} S_2 + SO_2$ zwischen den normalen Molekülen auf Grund einer Angabe von CROSS korrigiert. Dann wird K'_p für das im Titel angegebene Gleichgewicht zwischen metastabilem S_2 sowie normalem SO und SO_2 mit den von CORDES aus einer Bandenanalyse erhaltenen Termwerten von S_2 aus K_p berechnet, wobei die den obigen K_p -Werten zugrunde liegenden Spaltungsenergien beibehalten sind. Hierbei ergibt sich die Reaktionswärme der normalen Moleküle am absoluten Nullpunkt zu $\Delta E_0^0 = -72.80$ kcal/g-Mol und die Spaltungsenergie des SO_2 zu $D_0(SO_2) = 254.44$ kcal/g-Mol. Dagegen ergibt sich mit neueren Werten für $D_0(S_2)$ und $D_0(SO)$ und mit jenem Werte für $D_0(SO_2)$ für die im Titel genannte Reaktion $\Delta E_0^* = -107.89$ bzw. -55.05 kcal/g-Mol. Mit dem zweiten Werte für ΔE_0^* werden neue Konstanten K''_p (untere Grenzwerte) aus K'_p berechnet. Diese neuen Konstanten zeigen zwar eine verringerte Instabilität des SO gegen S_2^* ; jedoch ist diese Instabilität bei mäßigen Temperaturen noch so groß, daß ein Gleichgewicht der betrachteten Art zur Erklärung der Abweichungen zwischen den chemischen und spektroskopischen Befunden, die SCHENK in seiner vorangehenden Mitteilung erörtert, kaum ausreichen dürfte, es sei denn, daß der metastabile Elektronenzustand von S_2 erheblich höher läge als nach CORDES.

Das Gleichgewicht zwischen zweiatomigem Schwefel und Schwefeldioxyd einerseits sowie Schwefelmonoxyd andererseits (alle Reaktanten als ideale Gase vorausgesetzt) ist bereits vor einiger Zeit von MONTGOMERY und KASSEL¹⁾ abgeschätzt worden, im Zusammenhang mit einer genaueren statistischen Berechnung der Gasgleichgewichte $\frac{1}{2} S_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO$ und $S_2 \rightleftharpoons 2 S$. Jedoch ergeben sich etwas bessere Werte für das Gleichgewicht $2 SO \rightleftharpoons \frac{1}{2} S_2 + SO_2$ aus den K_p -Werten, die GORDON²⁾ für die Gleichgewichte $\frac{1}{2} S_2 + O_2 \rightleftharpoons SO_2$ und $SO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_2$ statistisch berechnet hat, wenn man in Anlehnung an CROSS³⁾ eine Korrektur für SO_2 anbringt, durch die $\log K_p$ für die beiden letzten Gleichgewichte um den konstanten Betrag 0.08₃ vergrößert wird. Die so korrigierten $\log K_p$ -Werte, die sich also auf das Gleichgewicht $2 SO \rightleftharpoons \frac{1}{2} S_2 + SO_2$ beziehen, wobei von den Elektronen-Grundzuständen aller beteiligten Moleküle aus ge-

¹⁾ C. W. MONTGOMERY und L. S. KASSEL, J. chem. Physics **2** (1934) 417.

²⁾ A. R. GORDON, J. chem. Physics **3** (1935) 336.

³⁾ P. C. CROSS, J. chem. Physics **3** (1935) 825.

rechnet wird, sind vom Verfasser für $T = 298.1^\circ$ bis 2800° K berechnet worden; sie seien hier auszugsweise wiedergegeben:

$$\left. \begin{array}{cccccc} T = 400 & 600 & 800 & 1000 & 2000 & 2800^\circ \text{ K} \\ \log K_p = 35.80 & 22.40 & 15.72 & 11.70 & 3.66 & 1.36 \end{array} \right\} K_p = \frac{p_{S_2}^{1/2} p_{SO_2}}{p_{SO}^2}.$$

Diese genaueren Werte bestätigen nur die Folgerung von MONTGOMERY und KASSEL, daß das in Rede stehende Gleichgewicht bei mäßigen Temperaturen ganz auf der Seite des SO_2 liegt.

Eine Analyse des von SCHENK¹⁾ in SO -Dampf aufgefundenen Bandenspektrums hat nun aber CORDES²⁾ veranlaßt, als Träger dieses Spektrums nicht SO , sondern ein metastabiles S_2 -Molekül im Anregungszustand $^1\Sigma_g^+$ anzunehmen, das durch S_2^* bezeichnet sei. Um die Stabilitätsverhältnisse in dem aus diesem S_2^* , aus SO_2 und SO bestehenden gasförmigen System überblicken zu können, erbat Herr P. W. SCHENK vom Verfasser eine Berechnung des im Titel genannten Gleichgewichts an Hand der Angaben von CORDES für den Termwert des metastabilen Zustands $^1\Sigma_g^+$ von S_2 ($\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$) und für die Termwerte der anderen Anregungszustände von S_2 und SO . Über diese Berechnung soll nun berichtet werden.

Es gilt bekanntlich für jedes Gleichgewicht zwischen idealen Gasen

$$RT \cdot \ln K_p = -\Delta G^0,$$

oder

$$\log K_p = -\frac{\Delta G^0}{4.573 \cdot T},$$

wo ΔG^0 die Änderung der freien Enthalpie der gasförmigen Reaktionsteilnehmer im idealen Standardzustand bedeutet und $-G/T$ mit der charakteristischen Funktion Φ von PLANCK identisch ist.

Im vorliegenden Falle ist

$$\frac{\Delta G^0}{T} = \left(\frac{G^0 - E_0^0}{T} \right)_{SO_2} + \frac{1}{2} \left(\frac{G^0 - E_0^0}{T} \right)_{S_2} - 2 \left(\frac{G^0 - E_0^0}{T} \right)_{SO} + \frac{\Delta E_0^0}{T}.$$

Wenn wir die Daten für SO_2 und SO unverändert aus den früheren Berechnungen übernehmen, dann ändert sich zunächst nur $(G^0 - E_0^0)/T$ für S_2^* . Allgemein gilt nun³⁾ für ein ideales Gas aus zweiatomigen Molekülen in guter Näherung

$$\frac{G^0 - E_0^0}{T} = 4.573 \left[\frac{7}{4.606} - \frac{7}{2} \log T - \frac{3}{2} \log M - \log \frac{I_0}{s} - \log Z_c - 38.335 \right] + \text{Schwingungsanteil}.$$

¹⁾ P. W. SCHENK, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 150. ²⁾ H. CORDES, Z. Physik **105** (1937) 251.

³⁾ Siehe etwa das Sammelreferat von H. ZEISE: „Spektralphysik und Thermodynamik“, Z. Elektrochem. **39** (1933) 767, Gleichung 49.

(T = absolute Temperatur, M = Molekulargewicht, I_0 = Trägheitsmoment im praktisch tiefsten Zustand, s = Symmetriezahl, Z_e = Elektronenzustandssumme), wenn in der zitierten Formel¹⁾ die Kernzustandssumme $Z_K = 1$ gesetzt und die Symmetriezahl wie üblich (abweichend von unserer früheren Schreibart) mit in das Rotationsglied aufgenommen wird. Obwohl es bei der Anwendung dieser Gleichung auf S_2^* nicht korrekt sein kann, hier dasselbe Trägheitsmoment und denselben Schwingungsanteil wie für das normale S_2 anzunehmen, wollen wir dies mangels näherer Angaben doch tun und den hierdurch bedingten (wahrscheinlich sehr kleinen) Fehler mit in Kauf nehmen. Da wir uns zunächst nur für die Änderung $\delta(\log K_p)$ infolge der Zugrundelegung des metastabilen Zustands von S_2 interessieren, brauchen wir nur die Änderung des Elektronenanteils in $\log K_p$, also in $\Delta G^0/T$, gegenüber den früheren Berechnungen (für das normale S_2 -Molekül) zu berücksichtigen. Dann ergibt sich allgemein

$$\delta(\log K_p) = -\delta\left(\frac{\Delta G^0}{4.573 \cdot T}\right) = \delta\left(\log \frac{II Z_e(\text{rechts})}{II Z_e(\text{links})}\right),$$

wobei in unserem Falle

$$II Z_e(\text{rechts}) = Z_e(SO_2) \cdot [Z_e(S_2^*)]^{1/2}$$

und $II Z_e(\text{links}) = [Z_e(SO)]^2$

ist (vgl. z. B. die Näherungsformel von GIBSON und HEITLER zur Berechnung von $\log K_p$ für die Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls, Gleichung 54 im zitierten Sammelreferat des Verfassers).

Wenn der metastabile Zustand $^1\Sigma_g^-$ des S_2 als Bezugspunkt für S_2 genommen wird, dann sind die Termwerte der höheren Zustände um 2500 cm^{-1} zu vermindern, und es folgt bei Vernachlässigung von $^1\Delta_g$ und $^1\Sigma_u^-$

$$Z_e(S_2) = 1 + 3e^{-\frac{29200 \cdot 1432}{RT}} + 6e^{-\frac{29600 \cdot 1432}{RT}} + 2e^{-\frac{37500 \cdot 1432}{RT}}.$$

($B^3\Sigma_g^-$) ($^3\Pi_u$) ($^1\Pi_u$)

Hierin ist die Λ -Verdoppelung bei den Zuständen $^3\Pi_u$ und $^1\Pi_u$ mit berücksichtigt. Da ferner

$$Z_e(SO) = 2 + 2e^{-\frac{39100 \cdot 1432}{RT}}$$

ist, so folgt

$$\log \frac{II Z_e(\text{rechts})}{II Z_e(\text{links})} = \frac{1}{2} \log [1 + 3e^{-\frac{20000}{T}} + 6e^{-\frac{21200}{T}} + 2e^{-\frac{26900}{T}}] + \log Z_e(SO_2) - 2 \log [2 + 2e^{-\frac{28200}{T}}].$$

Die eingangs angegebenen, von GORDON berechneten und vom Ver-

¹⁾ Siehe Anm. 3, S. 122.

fasser korrigierten K_p -Werte seien wie bisher durch K_p , die neuen durch K'_p bezeichnet. Dann hat man, um $\log K'_p$ zu bekommen, den obigen Ausdruck zu $\log K_p$ zu addieren, aber $\frac{1}{2} \log 3$ zu subtrahieren (weil früher vom Grundzustand des S_2 aus gerechnet und für diesen $Z_3=3$ gesetzt wurde) sowie noch $-2 \log 2$ zu subtrahieren, also $2 \log 2$ zu addieren (weil dies dem Z_e für SO entspricht, das schon in den alten Werten berücksichtigt ist). Somit folgt:

$$\log K'_p = \log K_p + \frac{1}{2} \log [1 + 3e^{-20900/T} + 6e^{-21200/T} + 2e^{-26900/T}] \\ - 2 \log [2 + 2e^{-28200/T}] - \frac{1}{2} \log 3 + 2 \log 2,$$

weil $\log Z_e(SO_2)$ schon in $\log K_p$ mit enthalten ist. — Man sieht nun sofort, daß selbst für $T=2000^\circ K$

$$\log K'_p \approx \log K_p - \frac{1}{2} \log 3 = \log K_p - 0.238$$

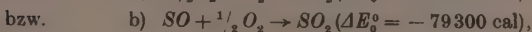
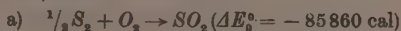
ist, unabhängig von den Anregungszuständen.

Durch Vergleich der eingangs angegebenen $\log K_p$ -Werte mit der letzten Beziehung für $\log K'_p$ erkennt man ferner, daß die Änderung infolge der Zugrundelegung des metastabilen Zustands von S_2 selbst bei $T=2000^\circ K$ verschwindend klein und noch bei $T=2800^\circ K$ zu gering ist, um die Instabilität des SO im betrachteten Gleichgewicht gegenüber der früheren Berechnung merklich zu vermindern. Insbesondere ergibt sich für $T=2800^\circ K$:

$$\log K'_p = \log K_p + \frac{1}{2} \log [1 + 0.00166 + 0.00498 + 0.000135] \\ - 2 \log [2 + 0.000091] - 0.238 + 0.602 \\ = \log K_p + \frac{1}{2} \log 1.00677 - 2 \log 2.00009 - 0.238 + 0.602 \\ = \log K_p + 0.00147 - 0.602 - 0.238 + 0.602 \\ = 1.36 + 0.0147 - 0.238 = \underline{\underline{1.123}}.$$

Mit anderen Worten: Nur dann, wenn der metastabile Zustand $^1\Sigma'_g$ von S_2 erheblich höher läge als nach CORDES, könnte $\log K_p$ für das betrachtete Gleichgewicht bei den praktisch in Frage kommenden Temperaturen im Sinne einer merklichen Stabilität des SO (neben dem S_2^*) verändert werden, wie P. W. SCHENK schon vermutet hatte (briefliche Mitteilung an den Verfasser). — Jedoch ist hierbei noch folgendes zu beachten:

Aus den Reaktionswärmen für



die GORDON¹⁾ angibt, berechnet sich für $2 SO = \frac{1}{2} S_2 + SO_2$ die Reaktionswärme am absoluten Nullpunkte zu $\Delta E_0^0 = -72\,740$ cal $\approx -3\,155$ eV sowie umgekehrt mit den alten Werten $D_0(S_2) = 4\,45$ eV, $D_0(SO) = 5\,053$ eV und mit dem Werte $D_0(O_2) = 5\,09$ eV, der auch jetzt noch gilt²⁾, der Wert $D_0(SO_2) = 254\,460$ (a) bzw. $254\,430$ (b) cal, also im Mittel $D_0(SO_2) = 11\,039$ eV, wobei die letzte Stelle strenggenommen nicht gerechtfertigt ist. Hiermit und mit den alten D_0 -Werten für S_2 und SO folgt dann für die zur Erörterung stehende Reaktion $2 SO \rightarrow \frac{1}{2} S_2 + SO_2$ der mit dem oben direkt abgeleiteten Wert natürlich praktisch übereinstimmende Wert

$$\Delta E_0^0 = -3\,158 \text{ eV} = -72\,800 \text{ cal/Mol } SO_2.$$

Dagegen ergeben sich mit dem neuen Werte $D_0(S_2) = 3\,6$ eV³⁾ (obere Grenze), also für den metastabilen Anfangszustand $D(S_2^*) = 3\,6 - 0\,31 = 3\,29$ eV, sowie mit den nach HERZBERG zur Wahl stehenden neuen Werten $D_0(SO) = 4\,002$ oder $5\,148$ eV⁴⁾, wenn jener Wert für $D_0(SO_2)$ beibehalten wird, für $2 SO \rightarrow \frac{1}{2} S_2 + SO_2$ die neuen Reaktionswärmen

$$\begin{aligned} \Delta E_0^0 &= -4\,680 \text{ bzw. } -2\,388 \text{ eV} \\ &= -107\,890 \text{ bzw. } -55\,050 \text{ cal/Mol } SO_2. \end{aligned}$$

Wegen

$$-R \cdot \ln K_p = + \Delta G^0/T = + \Delta(G^0 - E_0^0)/T + \Delta E_0^0/T$$

ergibt sich der kleinste Wert von $K_p = \frac{p_{K_2}^{1/2} p_{SO_2}}{p_{SO}^2}$ für den größten

Wert von ΔE_0^0 , also für $\Delta E_0^0 = -2\,388$ eV, entsprechend $D_0(SO) = 5\,148$ eV. Man kann nun die obigen K_p' -Werte einfach dadurch bezüglich der neuen D_0 -Werte korrigieren, daß man die Differenz zwischen dem neuen und alten Wert von ΔE_0^0 einsetzt. Dann erhält man die korrigierten Werte K_p'' aus der Beziehung

$$\log K_p'' = \log K_p' - \frac{3880}{T}.$$

Hiermit ergeben sich folgende neue Werte der Gleichgewichtskonstante der Reaktion $2 SO \rightleftharpoons \frac{1}{2} S_2 + SO_2$:

$T = 400$	600	800	1000	2000	2800° K
$\log K_p'' = 26\,10$	$15\,93$	$10\,87$	$7\,82$	$1\,72$	$-0\,026$

¹⁾ A. R. GORDON, J. chem. Physics **3** (1935) 336. ²⁾ HERZBERG gibt $5\,082$ eV an, siehe sein Buch: „Molekülspektren und Molekülstruktur. I. Zweiatomige Moleküle.“ Dresden und Leipzig 1939, S. 340. ³⁾ HERZBERG und MUNDIE, J. chem. Physics **8** (1940) 263; siehe auch HERZBERG Buch, S. 340.

⁴⁾ Der kleinere Wert stammt von G. HERZBERG (Buch, S. 341), der größere Wert von E. V. MARTIN, Physic. Rev. **41** (1932) 167.

Ein Vergleich mit den eingangs angegebenen Werten von $\log K_p$ zeigt, daß bei Verwendung der neuen D_0 -Werte (3.6 eV für S_2 und 5.148 eV für SO) die Instabilität des SO gegenüber S_2^* tatsächlich merklich verringert wird, aber bei mäßigen Temperaturen noch so groß bleibt, daß die Möglichkeit eines Gleichgewichtes der betrachteten Art zur Erklärung der Diskrepanzen zwischen den chemischen und den spektroskopischen Befunden am SO , die in der vorangehenden Mitteilung von SCHENK erörtert werden, wohl kaum als realisiert angesehen werden kann, es sei denn wieder, daß der metastabile Elektronenzustand von S_2 erheblich höher läge.

Berlin-Adlershof, Institut für motorische Arbeitsverfahren und Thermodynamik der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, E.V.

Nachtrag zu unserer Arbeit „Zur Frage der Struktur der *COS*-Molekel“¹⁾.

Von

A. Eucken und K. Schäfer.

(Eingegangen am 12. 1. 42.)

Professor CLUSIUS wies uns freundlichst darauf hin, daß die von KEMP und GIAUQUE²⁾ unter Annahme des gestreckten Modells der *COS*-Molekel festgestellte Übereinstimmung zwischen der statistisch berechneten und calorisch ermittelten Entropie als ein weiteres gewichtiges Argument für dieses Modell anzusprechen sei. Allerdings ist nun eine solche Übereinstimmung gerade in diesem Falle eher überraschend als selbstverständlich, da man ja hier — in Analogie zum N_2O , NO und CO — zunächst das Vorhandensein einer Nullpunktsentropie im festen Zustand erwarten würde. Es bedurfte daher noch einer Prüfung, ob man nicht vielleicht mit dem gewinkelten Modell (unter Verwendung der von J. WAGNER angegebenen molekularen Daten) zu einer Nullpunktsentropie von vernünftiger Größe (1 bis 1.5 Clausius) gelangt. Tatsächlich liefert aber das gewinkelte Modell eine Nullpunktsentropie von etwa 5 Clausius, ein Wert, der durch eine von Herrn CLUSIUS veranlaßte Berechnung des Herrn FABER bestätigt wird. Es kommt also auch hiernach nur das gestreckte Modell (ohne Nullpunktsentropie im festen Zustand) in Frage.

¹⁾ A. EUCKEN und K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) **51** (1941) 60. Es war beabsichtigt, diesen Nachtrag der ursprünglichen Arbeit als Zusatz bei der Korrektur anzufügen. Infolge einer durch mehrere Umstände eingetretenen Verzögerung konnte der Nachtrag nicht mehr rechtzeitig der Druckerei übergeben werden.

²⁾ KEMP und GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 79.

Über die Molekulargewichtsverteilungen, die beim Abbau von Stoffen mit Kettenmolekülen auftreten.

(Zur Kinetik des Abbaues von Kettenmolekülen. II¹.)

Von

G. V. Schulz.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 22. 11. 41.)

Die von W. KUHN abgeleitete Gleichung für die Molekulargewichtsverteilung in abgebauten Stoffen mit Kettenmolekülen ist in zwei Fällen gültig, nämlich wenn der mittlere Polymerisationsgrad nach dem Abbau wesentlich kleiner als vorher ist, und ferner wenn der Stoff vor dem Abbau bereits eine Molekulargewichtsverteilung besitzt, die formal durch die KUHNsche Gleichung beschrieben werden kann. Wird ein Stoff mit Molekülen einheitlicher Kettenlänge nur wenig abgebaut, so ist eine beträchtliche Korrektur an der KUHNschen Gleichung anzubringen. Die hierfür gültigen Gleichungen werden berechnet.

Die Beziehung zwischen mittlerem Polymerisationsgrad und dem viscosimetrischen Durchschnittswert des Polymerisationsgrades wird angegeben, sowie die Uneinheitlichkeit des Abbauproduktes in Abhängigkeit vom Abbaugrad berechnet. Ferner werden die Möglichkeiten dafür untersucht, durch Fraktionierung derartige Verteilungen zu ermitteln, sowie einige reaktionskinetische Fragen besprochen, die im Zusammenhang mit der Verteilung zu berücksichtigen sind.

I. Einleitung.

Wird ein Stoff mit „unendlich“ hohem Molekulargewicht bzw. Polymerisationsgrad einem chemischen Abbau unterworfen, so ist die hierbei auftretende Verteilung der Molekulargewichte, wie W. KUHN²⁾ zeigte, durch die Gleichung

$$n_p = a^2(1-a)^{p-1} \quad (1)$$

bestimmt. Hierin bedeutet n_p die Molzahl des Polymeren mit dem Polymerisationsgrad P in einem Grundmol des Stoffes³⁾; a ist der Bruchteil der aufgespaltenen Bindungen.

¹⁾ 1. Mitteilung über die Kinetik des Abbaus usw.: G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN, J. prakt. Chem. **157** (1941) 238. — Gleichzeitig 296. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen; 285. Mitteilung: E. PLÖTZE, Naturwiss. **29** (1941) 707. ²⁾ W. KUHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1503. ³⁾ Über die rechnerische und experimentelle Behandlung von Verteilungsfunktionen vgl. G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27; **47** (1940) 155. Die hier angewandte Bezeichnungsweise ist die gleiche wie in der letztgenannten Arbeit.

Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichung ist es, daß der Abbau verhältnismäßig stark, daß also die ursprüngliche Kettenlänge groß gegen die beim Abbau entstehende ist, und daß ferner der Abbau sämtlicher Bindungen mit der gleichen Geschwindigkeitskonstante vor sich geht. Wie nachher gezeigt werden wird, genügt ein Abbau auf ein Sechstel der ursprünglichen Kettenlänge, um praktisch mit der KUHNschen Verteilung rechnen zu können. Bei der Cellulose, die in der Baumwolle aus einheitlichen Molekülen mit dem Polymerisationsgrad 3000 besteht¹⁾, wäre also unter der Voraussetzung gleicher Spaltbarkeit aller Bindungen beim Abbau auf 500 schon annähernd diese Verteilung zu erwarten. Ähnliches dürfte bei einigen Proteinen, wie dem Kollagen und dem Keratin, zutreffen, die im Gegensatz zu den löslichen Eiweißstoffen aus praktisch unendlich langen kettenförmigen Molekülen aufgebaut zu sein scheinen.

Nicht beachtet wurde bisher, daß noch bei einer anderen Stoffklasse eine praktisch vollständige Gültigkeit der Gleichung (1) zu erwarten ist, nämlich bei solchen Stoffen, die bereits vor dem Abbau eine Molekulargewichtsverteilung besitzen, die formal mit dieser Gleichung übereinstimmt. Das trifft vielfach bei Stoffen zu, die synthetisch durch Polymerisation²⁾ oder Kondensation³⁾ entstanden sind. Auch eine wichtige Gruppe von Naturstoffen ist wahrscheinlich hierhin zu rechnen. Von E. HUSEMANN⁴⁾ wurde nämlich nachgewiesen, daß das Mannan, ein aus Mannose aufgebautes Reservopolysaccharid der Orchideen, etwa die gleiche Verteilungsfunktion besitzt wie ein synthetisches Kondensationsprodukt. Dieser Befund ist nach HUSEMANN möglicherweise für Reservestoffe zu verallgemeinern, die dann bei Aufbau- und Abbauvorgängen eine gleichbleibende Verteilung beibehalten würden, welche formal durch Gleichung (1) erfaßt wird.

Besteht der Ausgangsstoff aus Kettenmolekülen von einheitlicher Größe, so sind bei schwächeren Abbaugraden beträchtliche Abweichungen von Gleichung (1) zu erwarten. In letzter Zeit sind mehrere unabhängige Versuche unternommen worden, die entsprechende Kor-

¹⁾ Über Molekulargewichtsbestimmungen an Cellulose aus Baumwolle vgl. H. STAUDINGER und A. W. SOHN, J. prakt. Chem. 155 (1940) 178. Über die Einheitlichkeit dieser Cellulose wird in einer nachfolgenden Arbeit berichtet. ²⁾ G. V.

SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 379; 43 (1939) 25; G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 47; J. prakt. Chem. 158 (1941) 136.

³⁾ P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 1877; G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) 182 (1938) 127. ⁴⁾ E. HUSEMANN, J. prakt. Chem. 155 (1940) 241.

rektur der KUHNschen Gleichung zu berechnen. Die Ansätze von DUFREE und KERTESZ¹⁾ sowie MARK und SIMHA²⁾ enthalten allerdings derart starke Vereinfachungen, daß sie nicht als brauchbare Lösungen angesehen werden können. Nur die Ableitung von SAKURADA und OKAMURA³⁾ brachte eine vollständige Lösung des Problems.

Eine genaue Beachtung der Verteilungsfunktionen ist bei folgenden Fragen von Bedeutung:

1. Viele physikalisch und physikalisch-chemisch wichtige Eigenschaften hängen außer vom mittleren Molekulargewicht noch von der Verteilung der Molekulargewichte ab. Hierher gehören z. B. die mechanischen und die Löslichkeitseigenschaften. Ferner kann man bei Kenntnis der Verteilungsfunktion eines Abbauproduktes unter Umständen auf die Verteilung im Ausgangsstoff Rückschlüsse ziehen.

2. Bei viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen nach STAUDINGER können bei Nichtberücksichtigung der Uneinheitlichkeit beträchtliche Fehler auftreten, da bei polymolekularen Stoffen der viscosimetrische Durchschnittswert des Polymerisationsgrades nicht mit dem mittleren Polymerisationsgrad übereinstimmt.

3. Die Kinetik des Abbaus langer Kettenmoleküle kann bei hohen Polymerisationsgraden besonders einfach durch Viscositätsmessungen verfolgt werden. Hierbei können, wenn die Verteilungsfunktionen falsch eingeschätzt werden, beträchtliche Fehler auftreten.

Die nachfolgend mitgeteilten Rechnungen sollen die theoretischen Grundlagen für eine im Gange befindliche Untersuchung liefern, die die oben angedeuteten Probleme von verschiedenen Seiten aus in Angriff nehmen soll. Im Abschnitt II wird die Korrektur der KUHNschen Gleichung bei einem Ausgangsprodukt mit einheitlicher Kettenlänge abgeleitet. Obgleich sich das Ergebnis zu einem größeren Teil mit dem von SAKURADA und OKAMURA (*loc. cit.*) deckt, erschien mir eine Darstellung dieser Ableitung als wertvoll, da sie auf einem anderen (besonders übersichtlichen) Wege gewonnen wurde wie bei den japanischen Autoren, und ferner das Ergebnis besonders gut gesichert erscheint, wenn es nach zwei unabhängigen Methoden erhalten wird. Im Abschnitt III wird die Frage der Uneinheitlichkeit und der viscosimetrischen Durchschnittswertbildung untersucht. Im Abschnitt IV werden die unter verschiedenen Bedingungen auftretenden

1) W. H. DUFREE und Z. J. KERTESZ, *J. Amer. chem. Soc.* **62** (1940) 1196.

2) H. MARK und R. SIMHA, *Trans. Faraday Soc.* **36** (1940) 611.

3) J. SAKURADA und S. OKAMURA, *Z. physik. Chem. (A)* **187** (1940) 289.

Verteilungen genauer dargestellt und die Möglichkeit ihrer experimentellen Ermittlung durch Fraktionierung besprochen. Schließlich behandelt Abschnitt V den Zusammenhang der Verteilungsfunktion mit reaktionskinetischen Fragen.

II. Ableitung der Verteilung.

Die folgenden Rechnungen sollen auf das eigentlich makromolekulare Gebiet beschränkt werden, das dadurch definiert ist, daß $P \gg 1$ ist. In diesem Fall kann man den Polymerisationsgrad als stetig veränderliche Größe ansehen, so daß die Methoden der Differential- und Integralrechnung angewandt werden können, was gegenüber dem Rechnen mit Summenausdrücken wesentliche Vereinfachungen ergibt. Dann ist auch der Bruchteil der aufgespaltenen Bindungen $a \ll 1$, so daß man setzen kann

$$P \pm 1 \approx P \quad (2)$$

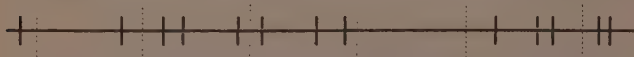
$$\text{und} \quad \ln(1-a) \approx -a. \quad (3)$$

Ist beispielsweise der mittlere Polymerisationsgrad $\bar{P} = 100$, so bedingen die obigen Vereinfachungen einen Fehler von etwa 1%, welcher gegenüber den Fehlern der meisten heute angewandten Versuchsmethoden zu vernachlässigen ist.

Stellen wir uns eine unendlich lange Kette vor, die in völlig unregelmäßiger Weise durch Schnitte unterbrochen wird, so gehorcht die Längenverteilung der Bruchstücke der KUHNschen Gleichung, die wir unter Berücksichtigung von (2) vereinfacht schreiben können:

$$n_P^0 = a^2(1-a)^P. \quad (4)$$

Soll berücksichtigt werden, daß ursprünglich nicht eine einzige, sehr lange Kette, sondern eine Anzahl endlicher Ketten von einheitlicher Länge vorliegen, so muß außer der erwähnten unregelmäßigen Schnittserie noch eine Serie von Schnitten in regelmäßigen Abständen auf der Ausgangskette angebracht werden. Folgendes Modell veranschaulicht dieses:



Hierbei bedeuten die ausgezogenen senkrechten Linien die Schnitte der Serie I, durch welche Bruchstücke mit der KUHNschen Verteilung hergestellt werden. Die punktierten senkrechten Linien stellen die regelmäßige Schnittserie II dar. Ist der Polymerisationsgrad, von dem ausgegangen wird, P_0 , so trifft jede P_0 te Bindung ein Schnitt

der Serie II; der Bruchteil der von diesen Schnitten getroffenen Bindungen ist also $1/P_0$.

Die Korrektur an der KUHNschen Gleichung (4) zerfällt in zwei Anteile:

1. Es muß von n_P^0 die Anzahl der Bruchstücke abgezogen werden, die von einem Schnitt der Serie II getroffen werden. Berücksichtigt man, daß die Wahrscheinlichkeit, getroffen zu werden, dem Polymerisationsgrad proportional ist, so ist diese Anzahl proportional a) dem Polymerisationsgrad P , b) seiner Häufigkeit nach (4) und c) dem Bruchteil von Bindungen, die überhaupt von einem Schnitt der Serie II getroffen werden, also $1/P_0$. Von n_P^0 ist also abzuziehen der Betrag

$$\bar{n}_P = P \cdot a^2 (1-a)^P \cdot \frac{1}{P_0}. \quad (5)$$

2. Die bei dem Schnitt II neu entstehenden Bruchstücke müssen wieder auf die verschiedenen Polymerisationsgrade verteilt werden; zu diesem Zweck müssen wir uns überlegen, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß bei der Schnittserie II ein bestimmter Polymerisationsgrad, z. B. P^* entsteht. Die Wahrscheinlichkeit dieses Ereignisses ist proportional:

a) der Anzahl der in der KUHNschen Verteilung vorhandenen Bruchstücke, die größer als P^* sind, was nach (4) durch den Ausdruck $a^2 \int_{P^*}^{\infty} (1-a)^P dP$ gegeben ist;

b) der Wahrscheinlichkeit dafür, daß eines dieser Moleküle auch getroffen wird, was proportional seiner Länge P und der Häufigkeit der Schnittstellen II, also $1/P_0$ ist. Hinzu kommt also der Faktor P/P_0 ;

c) der Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem solchen Schnitt gerade ein Bruchstück der Kettengliederzahl P^* entsteht. Im ganzen sind für ein Molekül, dessen Polymerisationsgrad P ist, P verschiedene Schnittmöglichkeiten vorhanden, von denen zwei ein Bruchstück der Länge P^* geben (eines vom rechten, das andere vom linken Ende her). Es ergibt sich hieraus der weitere Faktor $2/P$.

Zur Menge des Polymerisationsgrades P der KUHNschen Verteilung ist also noch hinzuzuaddieren:

$$n_P^+ = a^2 \int_P^{\infty} \frac{P}{P_0} \cdot \frac{2}{P} (1-a)^P dP = \frac{2a^2}{P_0} \int_P^{\infty} (1-a)^P dP = \frac{2a^2(1-a)^P}{P_0 \ln(1-a)}. \quad (6)$$

Die endgültige Verteilung ergibt sich durch Anbringung der Korrekturen (5) und (6) an der KUHNschen Gleichung (4). Vereinfachen wir noch $\ln(1-a)$ nach (3), so erhalten wir schließlich

$$\begin{aligned} n_P &= n_P^0 - n_P^- + n_P^+ = a^2(1-a)^P - \frac{Pa^2}{P_0}(1-a)^P + \frac{2a}{P_0}(1-a)^P; \\ n_P &= \left(a^2 + \frac{2a}{P_0}\right)(1-a)^P - \frac{a^2}{P_0}P(1-a)^P. \end{aligned} \quad (7)$$

Eine Folge der Regelmäßigkeit der Schnittserie II ist es, daß kein Molekül entstehen kann, dessen Polymerisationsgrad größer als P_0 ist. Ferner haben Abschnitte der Serie I, die größer als P_0 sind, die Möglichkeit, mehr als einmal von einem Schnitt der Serie II getroffen zu werden, wodurch eine größere Anzahl von Molekülen des Polymerisationsgrades P_0 entsteht als in (7) enthalten sind. Diesen Anteil erhalten wir am einfachsten, indem wir (in Umkehrung der bisherigen Betrachtung) fragen, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß die von der Serie II erzeugten Abschnitte von keinem Schnitt der Serie I getroffen werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine bestimmte Bindung von einem Schnitt I nicht getroffen wird, ist $(1-a)$; daß P_0 zusammenhängende Bindungen nicht getroffen werden, ist dann $(1-a)^{P_0}$. Gehen wir von einem Mol der ursprünglichen Substanz aus, so ist dies unmittelbar die Molzahl der nicht getroffenen Moleküle. Gehen wir von einem Grundmol aus, so ist diese noch durch P_0 zu dividieren.

Die Häufigkeitsverteilungsfunktion h setzt sich also aus zwei Ausdrücken zusammen:

$$\left. \begin{aligned} n_P &= \left(a^2 + \frac{2a}{P_0}\right)(1-a)^P - \frac{a^2}{P_0}P(1-a)^P; \quad [1 < P < P_0] \\ n_{P_0} &= \frac{1}{P_0}(1-a)^{P_0}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Wird $P_0 = \infty$, so geht (8), wie zu erwarten, in die KUHNsche Verteilung (4) über.

Die Molzahl n aller in einem Grundmol enthaltenen polymeren (und monomeren) Moleküle ist offenbar gleich der Zahl aller Schnittstellen, also

$$n = a + \frac{1}{P_0}. \quad (9)$$

Der mittlere Polymerisationsgrad ist gleich dem Reziprokwert dieser Zahl¹⁾:

$$\bar{P} = \frac{P_0}{1 + aP_0}. \quad (10)$$

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 27; 47 (1940) 155.

Wir führen für die späteren Rechnungen noch den Abbaugrad β ein, der dann

$$\beta \equiv \frac{P_0}{P} = 1 + aP_0. \quad (11)$$

ist.

Man erhält übrigens die Zahl n auch durch Integration der Häufigkeitsverteilungsfunktion h über sämtliche Polymerisationsgrade bis P_0 . Es ist nach (8)

$$n = \int_0^{P_0} h(P) dP = \left(a^2 + \frac{2a}{P_0} \right) \int_0^{P_0} (1-a)^P dP - \frac{a^2}{P_0} \int_0^{P_0} P(1-a)^P dP + \frac{1}{P_0} (1-a)^{P_0}. \quad (12)$$

Wird die Integration ausgeführt¹⁾, so erhält man Gleichung (9), was als Bestätigung für die Richtigkeit der oben durchgeführten Überlegungen anzusehen ist.

Die Massenverteilungsfunktion gibt an, wieviel Gramm m_P vom Polymerisationsgrad P in 1 g Substanz vorhanden ist. Man erhält sie durch Multiplikation der Häufigkeitsverteilungsfunktion h mit P . Auch die Massenverteilungsfunktion H zerfällt daher zufolge (8) in zwei Ausdrücke²⁾:

$$\left. \begin{aligned} m_P &= \left(a^2 + \frac{2a}{P_0} \right) P(1-a)^P - \frac{a^2}{P_0} P^2(1-a)^P; \quad [1 < P < P_0] \\ m_{P_0} &= (1-a)^{P_0}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Gleichung (13) läßt sich auch in der Form schreiben

$$m_P = Pa^2(1-a)^P \left(1 - \frac{P}{P_0} + \frac{2}{aP_0} \right). \quad (13a)$$

Führt man den Abbaugrad β ein, so erhält man unter Berücksichtigung von (11) und (3) für die Massenverteilung

$$\left. \begin{aligned} m_P &= \left(\frac{\beta-1}{P_0} \right)^2 e^{-P(\beta-1)/P_0} \left(1 - \frac{P}{P_0} + \frac{2}{\beta-1} \right); \quad [1 < P < P_0] \\ m_{P_0} &= e^{-(\beta-1)}. \end{aligned} \right\} \quad (13b)$$

III. Viscosimetrischer Polymerisationsgrad und Uneinheitlichkeit.

Bestimmt man den Polymerisationsgrad nach STAUDINGER viscosimetrisch, so bekommt man bei polymolekularen Stoffen einen Durchschnittswert, der höher ist als der mittlere Polymerisationsgrad³⁾. Das Verhältnis des viscosimetrischen Polymerisationsgrades P_v

¹⁾ Es ist

$$\int x^n b^x dx = \frac{x^n b^x}{\ln b} - \frac{n x^{n-1} b^x}{\ln^2 b} + \frac{n(n-1) x^{n-2} b^x}{\ln^3 b} \mp \dots \pm \frac{n! b^x}{\ln^{n+1} b}.$$

²⁾ SAKURADA und OKAMURA (loc. cit.) geben diese Funktion nicht geschlossen an, man erhält sie jedoch aus den Gleichungen (6), (7) und (9) ihrer Arbeit.

³⁾ H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Springer. Berlin 1932. W. KERN, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 1439.

zum mittleren Polymerisationsgrad \bar{P} ergibt sich, wie früher gezeigt wurde¹⁾, aus der Verteilungsfunktion h nach der Gleichung

$$P_{\eta}/\bar{P} = \int_0^{P_0} h(P) dP \int_0^{P_0} P^2 h(P) dP. \quad (14)$$

Die Integration ist über sämtliche Polymerisationsgrade auszuführen, hat also die obere Grenze P_0 .

In enger Beziehung zu Gleichung (14) steht die Uneinheitlichkeit U . Diese ist quantitativ definiert durch die Beziehung¹⁾

$$U = (P_{\eta}/\bar{P}) - 1, \quad (15a)$$

bzw. nach (14)

$$U = \int_0^{P_0} h(P) dP \int_0^{P_0} P^2 h(P) dP - 1. \quad (15b)$$

Für einheitliche Stoffe ist $U=0$; für Verteilungen, die formal durch Gleichung (4) dargestellt werden können, ist $U=1$ ²⁾. Die Uneinheitlichkeit muß also beim Abbau eines einheitlichen Stoffes nach einer aus (15) zu berechnenden Funktion vom Betrag 0 auf 1 anwachsen. Für den Fall, daß die STAUDINGERSche lineare Beziehung zwischen Molekulargewicht und spezifischer Viscosität nicht gültig ist (z. B. bei kugelförmigen Molekülen), ist (15a) nicht als Maß der Uneinheitlichkeit zu verwenden; jedoch ist auch in solchen Fällen U durch Gleichung (15b) definiert.

Zur Auswertung von (13) ersetzen wir h nach (8) und finden nach Berücksichtigung von (12) und (9)

$$\begin{aligned} \frac{P_{\eta}}{\bar{P}} &= \frac{1+aP_0}{P_0} \left[\left(a^2 + \frac{2a}{P_0} \right) \int_0^{P_0} P^2 (1-a)^P dP - \frac{a^3}{P_0} \int_0^{P_0} P^3 (1-a)^P dP + P_0 (1-a)^{P_0} \right] \\ \frac{P_{\eta}}{\bar{P}} &= \frac{2}{aP_0} \left[\frac{(1-a)^{P_0} - 1}{aP_0} + aP_0 + (1-a)^{P_0} \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

Ersetzen wir hierin $1+aP_0$ durch den Abbaugrad β und berücksichtigen ferner, daß unter Verwendung von (3)

$$(1-a)^{P_0} = e^{-P_0 a} = e^{-(\beta-1)} \quad (17)$$

ist, so erhalten wir nach einigen Umformungen

$$\frac{P_{\eta}}{\bar{P}} = U + 1 = \frac{2\beta}{(\beta-1)^2} [e^{-(\beta-1)} + \beta - 1]. \quad (18)$$

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 27; 47 (1940) 155.

²⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 379.

Wie zu erwarten, ist U nicht vom Polymerisationsgrad, sondern nur vom Abbaugrad β abhängig¹⁾.

Es seien noch die beiden Grenzfälle betrachtet, bei denen β nahe gleich Eins (Beginn des Abbaus) und β sehr groß (weit fortgeschrittener Abbau) ist. Im ersten Fall kann man $e^{-(\beta-1)}$ in eine Reihe entwickeln, dann nimmt der Ausdruck auf der rechten Seite von (18) den Wert β , also annähernd Eins an. Im zweiten Fall ist Eins sowie $e^{-(\beta-1)}$ neben β zu vernachlässigen; dann nimmt die rechte Seite den Wert $2\beta^2/\beta^2 = 2$ an, in Übereinstimmung mit dem oben über die beiden Grenzfälle gesagten.

In Abb. 1 ist die nach (18) berechnete Abhängigkeit der Größe U bzw. P_{η}/\bar{P} vom Abbaugrad graphisch dargestellt. Man sieht, daß U bei Beginn des Abbaus sehr rasch ansteigt, um sich dann bei höheren Abbaugraden asymptotisch dem Wert 1 zu nähern. Beim Abbau auf etwa ein Fünftel der ursprünglichen Größe liegt U nur noch um etwa 10%, P_{η}/\bar{P} um etwa 5% über dem Wert, der der KUHNschen Verteilung entspricht.

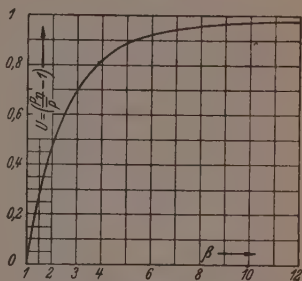


Abb. 1. Uneinheitlichkeit (U) in Abhängigkeit vom Abbaugrad (β) nach Gleichung (18).

Da osmotische Messungen unmittelbar P liefern, kann man durch vergleichende osmotische und viscosimetrische Messungen die Gültigkeit der Beziehung (18) nachprüfen. Dies ist in einer demnächst erscheinenden Arbeit durchgeführt worden.

IV. Genauere Analyse der durch Gleichung (13) bestimmten Verteilungsfunktionen; ihre Ermittlung durch Fraktionierung.

Um zunächst eine anschauliche Vorstellung von den durch Gleichung (13) gegebenen Verteilungen zu vermitteln, sind in Abb. 2 vier derartige Verteilungen für Abbaugrade von 2 bis 6 graphisch dargestellt. Hierbei sind die Koordinaten in einem reduzierten Maßstab aufgetragen, um von speziellen Annahmen über den Anfangspolymerisationsgrad unabhängig zu sein. An Stelle des Polymerisationsgrades tritt der reduzierte Polymerisationsgrad

$$\mathfrak{P} = P/P_0 \quad (19)$$

¹⁾ SAKURADA und OKAMURA (loc. cit.) behandeln das gleiche Problem auf etwas andere Weise. Es läßt sich zeigen, daß ihre Ergebnisse in Übereinstimmung mit den hier mitgeteilten stehen.

und an Stelle des Massenanteils m_P der reduzierte Massenanteil

$$m_{\mathfrak{P}} = m_P P_0. \quad (20)$$

Der reduzierte Anfangspolymerisationsgrad ist dann $P_0/P_0=1$. Multiplizieren wir jetzt Gleichung (13b) mit P , so erhalten wir nach Berücksichtigung von (19) und (20) unmittelbar die reduzierte Massenverteilungsfunktion

$$m_{\mathfrak{P}} = \mathfrak{P} e^{-\mathfrak{P}(\beta-1)} (\beta-1)^2 \left[1 - \mathfrak{P} + \frac{2}{\beta-1} \right]. \quad (21)$$

Hierbei ist noch nicht der unabgebaute Anteil erfaßt. Dieser ist unabhängig vom Ausgangspolymerisationsgrad nach (13) und (17)

$$m_{P_0} = e^{-(\beta-1)}.$$

In Abb. 2 ist $m_{\mathfrak{P}}$ in Abhängigkeit von \mathfrak{P} aufgetragen. Charakteristisch für die Verteilungen ist es, daß oberhalb eines bestimmten Polymerisationsgrades die Kurve abbricht, da höhere Polymerisationsgrade als der Anfangspolymerisationsgrad nicht vorkommen. Die Fläche unter der $m_{\mathfrak{P}}$ -Kurve ist gleich der gesamten Masse der abgebauten Moleküle. Sie ist also kleiner als Eins, da bei der Massenverteilungsfunktion von insgesamt 1 g ausgegangen wird, worin aber noch die unabgebauten Moleküle enthalten sind. Als Ergänzung ist über $\mathfrak{P}=1$ noch eine rechteckige Fläche eingetragen, die gleich der Masse der unabgebauten Moleküle ist, und die $m_{\mathfrak{P}}$ -Fläche zu Eins ergänzt.

Man sieht, wie beim Abbau auf den halben Polymerisationsgrad ($\beta=2$) noch ein beträchtlicher Anteil der ursprünglichen Moleküle (nämlich 36,8%) unangegriffen bleibt. Bei höheren Abbaugraden nimmt dieser Anteil sehr rasch ab und beträgt beispielsweise bei $\beta=6$ nur noch 0,67%. Die Verteilungskurve ähnelt dann schon sehr stark der durch Gleichung (4) bestimmten und ist experimentell mit den heutigen Mitteln nicht mehr von einer solchen zu unterscheiden.

Die Zunahme der Uneinheitlichkeit nach Gleichung (18) (vgl. Abb. 1) ist in die Abbildungen hineingeschrieben. Man wäre versucht, im Gegensatz hierzu aus der bei wachsendem β fortschreitenden Zuspitzung des Maximums zu schließen, daß die Verteilungen einheitlicher werden. Das ist jedoch ein Irrtum, denn die Steilheit des Maximums ist keine wesentliche Eigenschaft der Funktionen, da sie durch den Maßstab bedingt ist.

In Abb. 2 ist ferner die integrale Verteilungsfunktion (im reduzierten Maßstab: $I(\mathfrak{P})$) eingetragen. Diese gibt an, wie groß die Masse

aller Moleküle mit Polymerisationsgraden von 1 bis P (bzw. von 0 bis \mathfrak{P}) ist. Man erhält sie daher durch Integration von (13) zwischen 0 und P . Da die Massenverteilung nach (13) in differentieller Form

$$dm = \left(a^2 + \frac{2a}{P_0}\right) P(1-a)^P dP - \frac{a^2}{P_0} P^2(1-a)^P dP$$

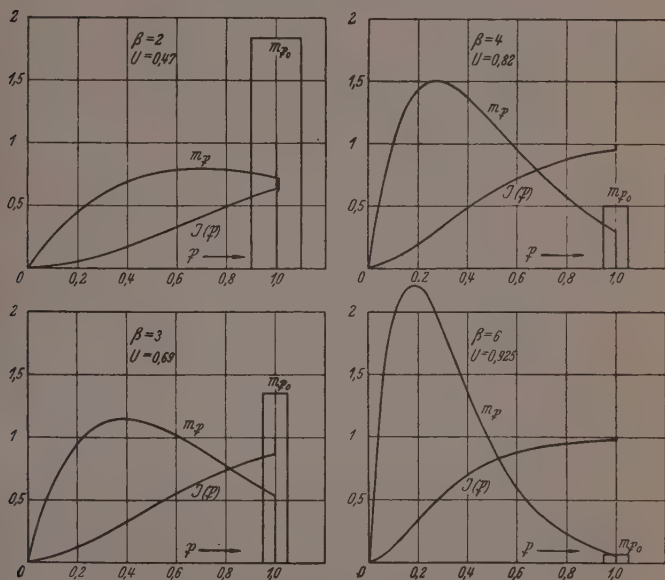


Abb. 2. Verteilungen bei niedrigen Abbaugraden in reduziertem Maßstab.

lautet, ist also die integrale Verteilungsfunktion

$$I(P) = \left(a^2 + \frac{2a}{P_0}\right) \int_0^P P(1-a)^P dP - \frac{a^2}{P_0} \int_0^P P^2(1-a)^P dP.$$

Ausführung der Integration¹⁾ ergibt

$$I(P) = (1-a)^P \left[aP \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right) - 1 \right] + 1. \quad (22)$$

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 133.

Bei Einführung des reduzierten Polymerisationsgrades geht (22) in folgende Form über:

$$I(\mathfrak{P}) = e^{-\mathfrak{P}(\beta-1)}[(\beta-1)(\mathfrak{P}^2 - \mathfrak{P}) - 1] + 1. \quad (23)$$

Diese Integralfunktionen brechen wieder bei $\mathfrak{P}=1$ ab, und der senkrechte Kurventeil gibt unmittelbar den Prozentsatz der unabgebauten Moleküle an. Man sieht wieder, daß dieser von $\beta=6$ ab praktisch vernachlässigt werden kann.

Bei Ermittlung der Verteilungsfunktion aus Fraktionierdaten ist die integrale Verteilungsfunktion diejenige, welche mit den Versuchen in unmittelbarstem Zusammenhang steht. Auf Grund einer vorangegangenen Arbeit über die theoretischen Grundlagen und die Genauigkeit der Fraktioniermethode¹⁾ soll im folgenden noch untersucht werden, in welchem Maße und mit welcher Genauigkeit die hier abgeleiteten Beziehungen durch Fraktionierungsversuche bestätigt werden können.

Zunächst wird es nicht möglich sein, den nicht abgebauten Anteil quantitativ von den größeren abgebauten Molekülen zu trennen; infolgedessen wird der Knick in der Integralkurve nicht so scharf sein, wie in den Abbildungen zum Ausdruck kommt. Dies bringt es dann mit sich, daß bei schwach abgebauten Produkten in der Gegend des Polymerisationsgrades P_0 größere Fehler in der Massenverteilungsfunktion zu erwarten sind, während die Funktion bis etwa $\mathfrak{P}=0.8$ genau ermittelt werden kann.

Die Berücksichtigung dieses Umstandes ist bei der Bearbeitung einer Frage notwendig, die als Extrapolationsproblem bezeichnet sei, und die noch kurz behandelt sei. Es muß grundsätzlich möglich sein, aus der Verteilungskurve eines gegebenen Stoffes zu schließen, ob dieser durch Abbau eines einheitlichen Stoffes entstanden ist, und ferner zu berechnen, welches der Polymerisationsgrad des Ausgangsstoffes (P_0) ist. Dieser Schlußfolgerung sind jedoch verhältnismäßig enge Grenzen gesetzt, wie aus den Kurven der Abb. 3 hervorgeht.

In diesen ist angenommen, daß ein Stoff den mittleren Polymerisationsgrad 500 hat. Es sind dann die integralen und die Massenverteilungskurven dieses Stoffes aufgetragen unter der Annahme, daß der Ausgangsstoff den Polymerisationsgrad $P_0=1000$, 2000 oder 3000 hatte, daß also $\beta=2$, 4 oder 6 ist. Es zeigt sich nun, daß die Verteilungskurven für $\beta=4$ und 6 so stark benachbart sind, daß man sie mit den

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 47 (1940) 155.

heute zur Verfügung stehenden experimentellen Methoden nicht unterscheiden kann. Nur etwa bis zum Abbaugrad 3 liegen die Kurven genügend weit auseinander, um eine Unterscheidung zu ermöglichen.

Etwas weiter wird man durch Untersuchung der obersten Fraktion kommen. Liegt im Fall unseres Beispiels P_0 bei 1000 oder 2000, so kann man auch bei schärfster Fraktionierung keine Fraktion erhalten, deren mittlerer Polymerisationsgrad über diesen Werten liegt. Somit gibt die oberste Fraktion eine untere Grenze für den Ausgangspolymerisationsgrad. Das auf diese Weise erhaltene Ergebnis kann durch eine Bestimmung der Uneinheitlichkeit durch vergleichende

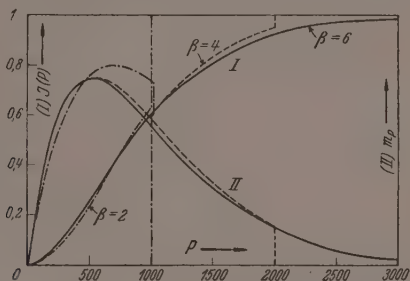


Abb. 3. Verteilungsfunktionen eines Stoffes vom mittleren Polymerisationsgrad 500, unter der Annahme berechnet, daß der Ausgangsstoff den Polymerisationsgrad 1000, 2000 und 3000 hatte (bzw. $\beta = 2, 4$ und 6 ist).

I Integrale Verteilungsfunktion. *II* Massenverteilungsfunktion.

osmotische und viscosimetrische Untersuchungen (vgl. Abschnitt III) wesentlich ergänzt werden. Das Extrapolationsproblem wird also bei stärkerem Abbau durch Bestimmung der Verteilungsfunktion allein in der Regel nicht gelöst werden können, wohl aber unter Berücksichtigung sämtlicher aus der Verteilungsstatistik sich ergebenden Verhältnisse. Eine wertvolle Hilfe ergibt sich ferner aus der Untersuchung der Reaktionskinetik des Abbauvorganges.

V. Verteilungsfunktion und Kinetik des Abbaues.

Wird ein makromolekularer Stoff thermisch, oxydativ oder hydrolytisch abgebaut, so kann man im allgemeinen annehmen, daß diese Abbaureaktion nach einer Geschwindigkeitsgleichung der ersten Ordnung vor sich geht. Sind n Mol gleichartiger, spaltbarer Bindungen

vorhanden, so wird daher die Abbaugeschwindigkeit durch die Gleichung

$$\frac{dn}{dt} = -kn. \quad (24)$$

bestimmt, in der k als Abbaukonstante bezeichnet wird. Bestimmt man nach einer chemischen Methode die Menge der beim Abbau neu entstehenden Endgruppen, in Abhängigkeit von der Zeit, so kann man unmittelbar nach (24) oder ihrer integrierten Form die Abbaukonstante ausrechnen¹⁾.

Ist der Polymerisationsgrad des Stoffes jedoch sehr groß, so kann man diese Methode nicht anwenden, da die Zahl der neu entstehenden Endgruppen dann so gering ist, daß sie analytisch nicht mit ausreichender Genauigkeit erfaßt werden können.

In solchem Fall ist es einfacher und genauer, den Abbau durch zeitliche Verfolgung des Polymerisationsgrades zu verfolgen. Es gilt dann²⁾

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = k(\bar{P}^2 - \bar{P}) \quad (25)$$

mit der gleichen Bedeutung der Abbaukonstante k wie in (24). Hierin ist \bar{P} der mittlere Polymerisationsgrad, der mit dem osmotischen, jedoch nicht mit dem viscosimetrischen Durchschnittswert übereinstimmt. Dies kann zu sehr erheblichen Fehlern führen, wenn man den Polymerisationsgrad viscosimetrisch bestimmt, ohne die Veränderung der Uneinheitlichkeit zu berücksichtigen³⁾. Ist jedoch die Uneinheitlichkeit und ihre Veränderung im Verlauf der Abbaureaktion bekannt, so ist der Fehler leicht zu eliminieren. Man hat dann außer dem viscosimetrischen Polymerisationsgrad P_η noch die Uneinheitlichkeit zu berücksichtigen und erhält aus (15) und (25)

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{P_\eta}{U+1} \right) = k \left[\left(\frac{P_\eta}{U+1} \right)^2 - \frac{P_\eta}{U+1} \right]. \quad (26)$$

Integriert ergibt sich aus (24)

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1 - \frac{1}{P_a}}{1 - \frac{1}{P_t}}, \quad (27)$$

¹⁾ FREUDENBERG, KUHN, DÜRR, BOLTZ und STEINBRUNN, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1510; W. KUHN, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1503; Z. physik. Chem. (A) **159** 1932) 368; F. KLAGES, Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 357.
²⁾ A. AF EKENSTAMM, Über Celluloselösungen in Mineralsäuren. Lund 1936.
 G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN, J. prakt. Chem. **157** (1941) 238. ³⁾ G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN, loc. cit.

woraus nach Reihenentwicklung und Vernachlässigung der höheren Glieder

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{\bar{P}_t} - \frac{1}{\bar{P}_a} \right] \quad (27a)$$

folgt. Aus (26) ergibt sich

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1 - \frac{U_a + 1}{P_{\eta(a)}}}{1 - \frac{U_t + 1}{P_{\eta(t)}}}; \quad (28)$$

bzw. vereinfacht

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{U_t + 1}{P_{\eta(t)}} - \frac{U_a + 1}{P_{\eta(a)}} \right].$$

Hierin bezieht sich der Index a auf den Beginn der Reaktion, der Index t auf die Zeit t .

Ist der Polymerisationsgrad und die Uneinheitlichkeit des Ausgangsproduktes nicht bekannt, so kann man die Abbaukonstante trotzdem recht sicher bestimmen, wenn man die kinetische Messung erst von einem Abbaugrad ab vornimmt, dessen Uneinheitlichkeit bereits weitgehend der KUHNschen Verteilung entspricht. Dazu genügt in der Regel bereits ein Abbau auf etwa ein Fünftel bis ein Sechstel der ursprünglichen Größe, bei dem $P_{\eta}/\bar{P} = U + 1 \approx 1.9$ ist (vgl. Abb. 1), was nur 5% unter dem Wert der KUHNschen Verteilung liegt. Bei Cellulosen wurde allerdings festgestellt¹⁾, daß die Uneinheitlichkeit langsamer zunimmt als den in Abschnitt III abgeleiteten Gleichungen entspricht. Beispielsweise haben die aus Baumwolle durch Abbau erhaltenen Cellulosen mit Polymerisationsgraden zwischen 500 und 150 eine Uneinheitlichkeit von nur etwa 0.6 bis 0.7, die erst bei noch kleineren Polymerisationsgraden allmählich bis zum Wert 1 ansteigt. In diesem Bereich hat EKENSTAMM²⁾ die Kinetik des Abbaus nach der viscosimetrischen Methode verfolgt. Seine Abbaukonstanten sind daher nach (28) mit einem zwischen 1.6 und 2 liegenden Faktor zu multiplizieren. Der ansteigende Gang, den seine Konstanten bei höheren Abbaugraden zeigen, dürfte reell sein, und ist darauf zurückzuführen, daß die am Ende der Kette liegenden Gruppen eine höhere Abbaukonstante besitzen.

SAKURADA und OKAMURA³⁾ rechnen die EKENSTAMMschen Werte unter Berücksichtigung der Abweichung des viscosimetrischen vom osmotischen Polymerisationsgrad durch. Sie machen hierbei jedoch den Fehler, für den Anfang der Messung das

¹⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, unveröffentlichte Versuche.
EKENSTAMM, loc. cit.

²⁾ J. SAKURADA und S. OKAMURA, loc. cit.

³⁾ A. AF

Vorliegen einer einheitlichen Substanz anzunehmen. Bei den von den japanischen Autoren umgerechneten EKENSTAMMSchen Versuchen liegen jedoch weitgehend abgebaute, unfraktionierte Produkte vor, so daß die von diesen gemachte Voraussetzung zweifellos nicht zutrifft.

Die eben beschriebene Methode kann man jedoch nicht anwenden, wenn man den Anfang des Abbaus kinetisch verfolgen will. Will man auch dabei die Schwierigkeit, die durch die veränderliche Uneinheitlichkeit entsteht, umgehen, so kann man versuchen, das entgegengesetzte Extrem, nämlich eine möglichst einheitliche Anfangsverteilung zu erreichen. Will man also feststellen, ob die Abbaukonstante vom Polymerisationsgrad abhängt, so stellt man sich eine

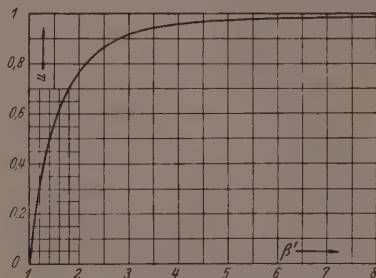


Abb. 4. Uneinheitlichkeit in Abhängigkeit vom scheinbaren Abbaugrad β' .

Reihe gut fraktionierter Abbauprodukte des Ausgangsstoffes her und verfolgt deren Abbau jeweils nur bis zu einem geringen Ausmaß (z. B. 20 bis 30 %). Man kann dann die Veränderung von U bei der ganzen Meßreihe als konstant ansehen. Eine solche Abbaureihe an Cellulosen aus Baumwolle ist in einer früheren Arbeit¹⁾ untersucht worden.

Soll der Gesamtverlauf des Abbaus einer aus einheitlichen Kettenmolekülen aufgebauten Substanz durch Viscositätsmessungen zeitlich verfolgt werden, so muß eine genauere Auswertung der Gleichungen (28) bzw. (28a) vorgenommen werden. Um hierbei die richtigen U -Werte zu finden, führen wir den scheinbaren Abbaugrad β' ein, der durch die Gleichung

$$\beta' = P_0/P_t \quad (29)$$

¹⁾ G. V. SCHULZ und H. J. LÖHMANN, loc. cit.

definiert ist. Wegen (11) und (15a) ist

$$\beta' = \frac{\beta}{U+1} \quad (30)$$

Durch viscosimetrische Messungen erhält man unmittelbar β' . Aus (18) und (30) kann man $U+1$ in Abhängigkeit von β' ausrechnen. Diese Funktion ist, um die Auswertung derartiger Messungen zu erleichtern, in Abb. 4 graphisch dargestellt.

In einigen demnächst erscheinenden Arbeiten werden die hier behandelten Probleme am Beispiel der Cellulose untersucht.

Freiburg i. Br., Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des chemischen Laboratoriums der Universität.

Die dielektrische Polarisierung des Benzylalkohols.

Von

Walter Hückel und Ursula Wenzke.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 11. 41.)

Die dielektrische Polarisierung des Benzylalkohols wird in den Lösungsmitteln Cyclohexan, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Molegewichtsbestimmungen sind in Cyclohexan und Benzol durchgeführt. Die Abhängigkeit der Polarisierung von der Konzentration ändert sich stark mit der Temperatur. In Benzol findet eine vollkommene Änderung des Kurventypus in einem engen Temperaturbereich um 35°, in Tetrachlorkohlenstoff zwischen 40° und 60° statt.

Bei einigen sekundären alicyclischen Alkoholen wies die Abhängigkeit der dielektrischen Polarisierung von der Konzentration Besonderheiten auf, die bei den bislang fast ausschließlich untersuchten aliphatischen Alkoholen nicht beobachtet worden waren¹⁾. Es war vermutungsweise die Ansicht geäußert worden, daß hierbei für die Art der Zusammenlagerung von zwei oder auch mehr Alkoholmolekülen die Wechselwirkungen zwischen den Kohlenwasserstoffresten von ausschlaggebender Bedeutung sein könnten; so wurde das eigenartige Verhalten des trans- β -Dekalols II, Smp. 75°, mit der flächenartigen Entwicklung des Dekalylrestes bei gleichzeitiger Entfaltung der assoziierenden Kraft des sterisch nicht behinderten Hydroxyls in Zusammenhang gebracht²⁾.

In der vorliegenden Arbeit sollte am Beispiel des Benzylalkohols geprüft werden, wie eine Scheibchenform des Kohlenwasserstoffrestes in einem Alkohol sich auf den Verlauf der dielektrischen Polarisierung auswirkt und welche Rückschlüsse sich möglicherweise daraus auf die Art der Assoziation ziehen lassen. Von den bisher untersuchten alicyclischen Alkoholen unterscheidet sich der Benzylalkohol in mehrfacher Hinsicht. Der Phenylrest ist nicht nur ausgesprochener scheibchenförmig als ein trans-Dekalylrest, sondern besitzt auch noch infolge des in ihm herrschenden aromatischen

¹⁾ W. HÜCKEL und I. SCHNEIDER, Z. physik. Chem. (B) 47 (1940) 227.

²⁾ a. a. O., S. 232.

Bindungszustandes und der damit verbundenen größeren Polarisierbarkeit ausgesprochenere orientierende Kraft als ein alicyclischer Rest. Dieser Unterschied ist für die Bearbeitung der Frage, inwieweit Kräftewirkungen von Kohlenwasserstoffresten sich auf die Assoziation der Alkohole auswirken, nur günstig. Nachteilig ist dagegen das Vorhandensein einer rotationsfähigen primären CH_2OH -Gruppe im Benzylalkohol, infolge derer die Lage des Hydroxyls zum Rest des Moleküls nicht so eindeutig festliegt wie bei den sekundären alicyclischen Alkoholen. Wenn man auch von den verschiedenen räumlichen Lagen des H -Atoms im Hydroxyl absieht, die ebenso bei den sekundären Alkoholen möglich sind, so bleibt schon für das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe allein die Möglichkeit verschiedener Lagen relativ zur Ebene des Benzolringes; es gibt zwei ausgezeichnete Lagen, eine in der Ebene des Benzolkernes, die andere in einer Ebene senkrecht dazu. Es ist klar, daß zwei so verschiedene Formen desselben Moleküls, eine vollkommen ebene und eine nicht ebene, in ganz verschiedener Weise zur Assoziation kommen können. Die Mengenverhältnisse der verschiedenen möglichen Formen werden von der Temperatur und dem Lösungsmittel abhängen. Natürlich ist es denkbar, daß eine der möglichen Formen so stark bevorzugt vor der anderen ist, daß nur sie für die Bildung von Assoziaten in Betracht kommt; von vornherein zu erwarten ist das nicht. Tatsächlich gibt nun das Ultrarotspektrum des monomeren Benzylalkohols¹⁾ einen Hinweis für das Vorliegen von zwei Modifikationen, da die bei $2'750\ \mu$ liegende Frequenz der OH -Bande aufgespalten erscheint in eine bei $2'750$ und $2'765\ \mu$ liegende.

Aus diesen Gründen war nicht vorauszusehen, ob die dielektrische Polarisierung des Benzylalkohols ein klares Bild geben würde, das eine Deutung gestattete. Tatsächlich ist dies auch nicht der Fall. Eine Überraschung war die starke Änderung des Kurvenbildes mit der Temperatur bei Benzol und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel.

In Cyclohexan ist der Kurvenverlauf bei 20° , 40° und 60° der Kurve von Cyclohexanol im gleichen Lösungsmittel ähnlich. Auf einen starken Abfall der Orientierungspolarisation P_0 bei kleinen Konzentrationen folgt ein Anstieg, der bis zu einem Maximum geht, von dem an ein stetiger Abfall bis zum reinen Benzylalkohol einsetzt. Die Lage des Maximums ist nicht merklich temperaturabhängig; es

¹⁾ J. J. Fox und A. E. MARTIN, Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 900.

sei bemerkt, daß das Maximum sich ziemlich genau beim molaren Mischungsverhältnis 1:1 befindet. Das Maximum wird flacher und niedriger mit steigender Temperatur, das Minimum ebenfalls flacher, aber seinem Absolutwert nach vertieft. Hierin besteht ein auffallender Gegensatz zum Cyclohexanol, bei dem das bei höherer Temperatur

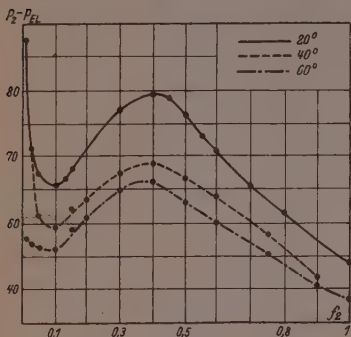


Abb. 1. Benzylalkohol in Cyclohexan.

verflachte Minimum bei sehr viel höheren P_0 -Werten liegt.

Weiter ist noch trotz gleichartigen Kurvenverlaufes ein wesentlicher Unterschied in der Höhe der P_0 -Werte bei kleinen Konzentrationen vorhanden. Während beim Cyclohexanol die P_0 -Werte bis zum Minimum durchweg kleiner sind, als man es beim Vorliegen von monomeren Cyclohexanolmolekülen mit einem Moment von $1.7 D$ erwarten sollte — es berechnen sich μ -Werte, die kleiner als 1.7 sind —, liegen beim Benzylalkohol die P_0 -Werte durchweg viel höher. Der Wert von μ , der sich für das Minimum berechnet, liegt gerade bei $1.7 D$, und zwar bei allen drei Temperaturen. Der Anstieg vom Minimum nach kleineren Konzentrationen hin ist um so ausgesprochener, je niedriger die Temperatur ist; bei 20° und einem Molenbruch f_2 von 0.015 (d. i. rund 1 Mol Benzylalkohol auf 60 Mole Cyclohexan) berechnet sich ein μ von $2 D$.

Da es sehr unwahrscheinlich ist, daß der monomere Benzylalkohol ein nennenswert von $1.7 D$ verschiedenes Moment besitzt, müssen schon bei diesen geringen Konzentrationen Assoziate von höherem Moment vorhanden sein. Ihre Menge muß auch weiterhin so groß bleiben, daß der durch das Auftreten von Assoziaten kleineren Moments bedingte Abfall der Orientierungspolarisation mit steigender Konzentration so abgeschwächt wird, daß aus der Tiefe des Minimums allein nicht auf ein Assoziieren des monomeren Alkohols zu Assoziaten kleineren Moments geschlossen werden kann. Wenn das Moment des Benzylalkoholmoleküls bei $1.7 D$ liegt, so muß in dem Gebiet sehr kleiner Konzentrationen, das der Messung mit der zur Verfügung stehenden Apparatur nicht zugänglich war, mit abnehmender Kon-

zentration wieder ein Abfall der Orientierungspolarisation statthaben. Die Kurve muß also zwei Maxima besitzen und von der Form sein:

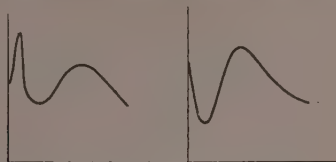


Abb. 2a statt Abb. 2b bei den aliphatischen Alkoholen.

Eine Andeutung für ein bei niedrigen Konzentrationen vorhandenes zweites Maximum ist bei der Lösung von Cyclohexanol und trans- β -Dekalol II in Benzol (nicht Cyclohexan) gefunden worden, da sich dort bei niedrigen Konzentrationen ein Moment von 1,8 D berechnet¹⁾.

In Benzol als Lösungsmittel verhält sich bei tieferen Temperaturen der Benzylalkohol grundsätzlich ebenso wie in Cyclohexan. Für kleine Konzentrationen errechnet sich aus dem P_0 ein merklich höher als 1,7 D liegendes Moment. Das Minimum ist jedoch flacher, auch in ihm bleibt das aus P_0 berechnete Moment über 1,7. Das Maximum liegt auch hier nahe beim molaren Verhältnis

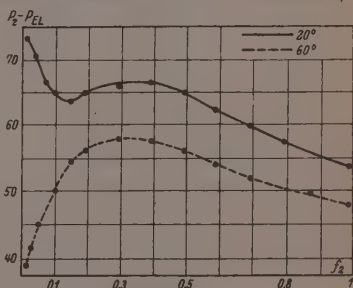


Abb. 3. Benzylalkohol in Benzol.

1:1, ist aber viel flacher als in Cyclohexan. Die bei 20° in Benzol gemessene Kurve ist ungefähr so gestaltet wie die für Cyclohexan bei 80° zu erwartende.

Schon bei 40° ist das Bild ein vollkommen anderes. Bei denselben kleinen Konzentrationen, bei denen die Kurve von 20° stark abfiel, findet hier ein starker Kurvenanstieg statt. Die Kurve steigt von recht kleinen Werten der Orientierungspolarisation an bis zum Maximum, dessen Lage und Höhe nur wenig von dem Maximum bei 20° verschieden ist; seine Höhe ist etwas niedriger und geht bei 60° noch weiter ein wenig zurück. Die P_0 -Werte für die kleinsten Konzen-

¹⁾ a. a. O., S. 231 und 233.

trationen, bei denen eine Messung durchführbar war, sind so klein, daß die aus ihnen berechneten Momente weit unter $1.7 D$ bleiben; bei einem $f_2 = 0.03$ wird $\mu = 1.5 D$ gefunden, für 60° bei einem $f_2 = 0.016$ gar nur $1.45 D$. Das sind Werte, wie sie sich bei den gleichen Konzentrationen für sterisch behinderte sekundäre Alkohole, z. B. α -Fenchol und Isoborneol, berechnen. Während aber bei diesen die P_0 -Kurve mit zunehmender Konzentration ständig fällt, findet beim Benzylalkohol ein starker Anstieg statt. Infolgedessen muß nach noch niedrigeren Konzentrationen hin wieder ein Anstieg der Kurve nach einem sehr steilen Minimum stattfinden, damit für den in sehr großer Verdünnung

allein vorhandenen monomeren Benzylalkohol das richtige Moment $1.7 D$ herauskommt.

Insgesamt muß also die Kurve für Temperaturen von 40° und darüber ähnlich aussehen, wie sie bei den aliphatischen Alkoholen beobachtet worden ist (Abb. 2b), nur mit erheblicher Verzerrung; das Minimum muß viel tiefer und

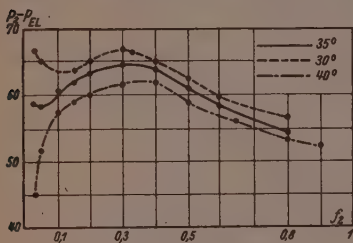


Abb. 4. Benzylalkohol in Benzol.

steiler sein und bei niedrigeren Konzentrationen liegen.

Wie innerhalb eines sehr engen Temperaturbereiches der Einfluß der bei höheren Temperaturen beständigen Assoziante von kleinem Moment Platz macht, ist aus dem Schaubild zu ersehen, in dem die Messungen für 30° , 35° und 40° wiedergegeben sind.

Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel zeigt dieselben Besonderheiten wie Benzol, nur sind sie weniger ausgeprägt. Die Änderung des Kurventypus findet hier bei einer etwas höheren Temperatur, zwischen 40° und 60° , statt. Bei tieferen Temperaturen gehen hier die P_0 -Werte bei niedrigen Konzentrationen nicht so hoch wie in Benzol, so daß die daraus errechneten Momente sich selbst bei 0° nicht weit über $1.7 D$ erheben. In dem beobachteten Minimum werden sie dann bei 0° sogar so klein, daß erheblich unter $1.7 D$ liegende Momente herauskommen; bei 20° , 30° und 40° errechnen sich aus den P_0 -Werten Momente, die um 1.7 liegen. An sich ist das Minimum bei 20° weniger flach als in Benzol bei 20° ; das gleiche gilt für das Maximum.

Die beobachteten Erscheinungen sind mit einem einfachen Rückgang des Assoziationsgrades mit steigender Temperatur nicht zu er-

klären, den bei aliphatischen Alkoholen K. L. WOLF und HENNINGS¹⁾ für die Verflachung bzw. das Verschwinden des Minimums und die Verflachung des Maximums verantwortlich gemacht haben. Es muß vielmehr hier ein von der Temperatur sehr stark abhängiges Gleichgewicht, an dem ein Kettenassoziat mit hohem Moment und ein Assoziat mit kleinem Moment teilnimmt, vorliegen; das Kettenassoziat mit hohem Moment wird mit steigender Temperatur stark benachteiligt. Die Bildung eines Assoziates von kleinem Moment wird durch erhöhte Temperatur und durch Benzol und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel begünstigt.

Über die Größe der am Gleichgewicht teilnehmenden Assoziat läßt sich immerhin so viel sagen, daß mehr als aus zwei Molekülen bestehende Assoziat maßgebend beteiligt sein müssen.

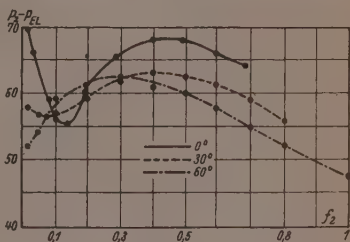


Abb. 5. Benzylalkohol in Tetrachlorkohlenstoff.

Der mittlere Assoziationsgrad folgt bei den Lösungen in Benzol und Cyclohexan aus kryoskopischen Messungen, allerdings für eine etwas unterhalb der Temperatur der dielektrischen Messungen liegende Temperatur. Von seiner Temperaturabhängigkeit, die prinzipiell durch Messung der Dampfdruckerniedrigung bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden könnte, ist nichts bekannt. Legt man die bei 5° bzw. 6° erhaltenen Zahlen zugrunde, so ist für ein f_2 von 0,2 = rund 0,3 Mol-% in Benzol das Molekulargewicht schon fast das 1½fache, in Cyclohexan gar das dreifache des normalen. Wenn auch bei 20° der Assoziationsgrad geringer ist, so ist doch sicher, daß in den dielektrisch vermessenen Konzentrationsbereichen Assoziat von mehr als 2 Molekülen in erheblicher Menge vorhanden sein müssen.

Für die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff ist dies durch die Messungen der ultraroten Absorptionsbanden bei 20° von Fox und MARTIN²⁾ erwiesen. In der Lösung von der Gesamtkonzentration 0,17 Mol/Liter — das entspricht einem f_2 von etwas mehr als 0,2 —

¹⁾ K. L. WOLF und HENNINGS, Diss. Kiel 1935. O. FUCHS und K. L. WOLF, Dielektrische Polarisation. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik 6 I, S. 433.

²⁾ FOX und MARTIN, a. a. O., S. 908.

sind danach rund 12% als Doppelmoleküle und rund 20% als Dreier- und Vierermoleküle vorhanden.

Deshalb ist es wahrscheinlich, daß die starken Änderungen der Orientierungspolarisation mit der Temperatur im Konzentrationsbereich, das einem f_2 von 0.01 bis 0.1 entspricht, nicht allein auf Änderungen im Mengenverhältnis von Doppelmolekülen mit großem und kleinem Moment beruhen, sondern Änderungen des Mengenverhältnisses größerer Assoziate mit verschiedenen Momenten mitsprechen. Für die Art und Weise, wie die Assoziation zu solchen stattfinden kann, haben bereits FOX und MARTIN¹⁾ Formelbilder entworfen.

Die Verhältnisse liegen hier also grundsätzlich anders als bei den früher untersuchten sekundären Terpenalkoholen, zumal den sterisch behinderten; für die letzteren stimmte sogar der auf kryoskopischem Wege ermittelte Assoziationsgrad mit dem aus dielektrischen Messungen abgeleiteten annähernd überein, wenn man die Annahme einer Assoziation zu dipolfreien Doppelmolekülen zugrunde legte.

Vergleicht man die Ergebnisse der dielektrischen Messungen am Benzylalkohol mit denen bei aliphatischen Alkoholen erhaltenen, so erscheint für den unterschiedlichen Verlauf der Kurve der Orientierungspolarisation folgende Deutung möglich.

Wahrscheinlich ist die Assoziation des Benzylalkohols anders gerartet als bei aliphatischen Alkoholen, sei es wegen der verschiedenen möglichen Formen des monomeren Benzylalkoholmoleküls, die ihrerseits in verschiedener Weise assoziieren können, sei es auf Grund von Wechselwirkungen, an denen der Kohlenwasserstoffrest beteiligt ist.

In diesem Falle würde der bei höheren Temperaturen beobachtete Verlauf der Kurve in Benzol ungefähr dem Kurvenverlauf beim Äthylalkohol in Cyclohexan entsprechen; das dort vorhandene Minimum wird beim Benzylalkohol nicht beobachtet, weil es bei zu kleinen Konzentrationen liegt²⁾.

Daß bei tieferen Temperaturen der Verlauf ein anderer ist, findet dann eine einleuchtende Erklärung dadurch, daß bei diesen die Kettenassoziation zu Dreiermolekülen mit großem Moment selbst

¹⁾ FOX und MARTIN, a. a. O., S. 908. ²⁾ Es erscheint übrigens noch nicht sicher, ob das Minimum beim Äthylalkohol in Benzol fehlt. Extrapoliert man nämlich den Verlauf der Kurven von Methyl- und Äthylalkohol in Benzol, so kommt man auf P_0 -Werte, die zu einem unter $1.7 D$ liegenden Moment führen. Daher ist es sehr gut möglich, daß das Minimum nur deswegen nicht gefunden wurde, weil es bei zu kleinen Konzentrationen liegt.

bei den kleinen Konzentrationen erheblich ist; ihre Stabilität wird durch Begünstigung der Kettenassoziation infolge der VAN DER WAALSSchen Kräfte zwischen den scheibchenförmigen Benzolringen verständlich. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge dieser Dreierkomplexe rasch ab, während die Zahl der dipolfreien Doppelmoleküle viel weniger stark zurückgeht¹⁾.

Weiter ist verständlich, daß die in der Dreierkette mit den Benzolringen aneinanderliegenden Moleküle leichter durch Benzol als durch Cyclohexan entassoziiert werden, in dem selbst bei 60° die Orientierungspolarisation groß ist.

Ob die verhältnismäßig hohe Orientierungspolarisation, die beim Cyclohexanol und trans- β -Dekalol II in Benzollösung für kleine Konzentrationen gefunden worden ist und zu einem über 1.7 D liegenden Moment führt, ebenfalls durch Kettenassoziation zu Dreierkomplexen bedingt ist, erscheint deswegen fraglich, weil beim trans- β -Dekalol II mit steigender Temperatur eine geringe Zunahme der Orientierungspolarisation statthat (beim Cyclohexanol ist die Temperaturabhängigkeit nicht untersucht), was in Widerspruch zu der Annahme eines Zerfalls von Dreierkomplexen steht. Deshalb erscheint hier die früher gegebene Erklärung, nach der im wesentlichen kettenassoziierte und dipolfreie Doppelmoleküle für den eigenartigen Kurvenverlauf verantwortlich zu machen sind, wahrscheinlicher.

Im Hinblick auf die hier gemachten Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Polarisierung des Benzylalkohols erscheint eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption von Bedeutung, zumal sich aus den Intensitäten der Ultrarotbanden angenähert das Mengenverhältnis von Einfach-, Doppel- und Polymolekülen berechnen läßt.

Die Dielektrizitätskonstante des reinen Benzylalkohols ist stark temperaturabhängig. Bei 60° wurde $\epsilon = 10.25$ gemessen, während für 20° 16.3 angegeben wird²⁾.

Der Benzylalkohol (reinst) war über wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet und frisch destilliert worden.

Nach Fertigstellung vorliegender Arbeit wurde uns eine Abhandlung von W. H. RODEBUSH, C. R. EDDY und L. D. EUBANK³⁾ zugänglich, in der die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Polarisierung von Cyclohexanol in Tetra-

¹⁾ Ob und wie weit dipolfreie Vierermoleküle an dem Zustandekommen des Minimums beteiligt sind, muß vorläufig eine offene Frage bleiben. ²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen.

³⁾ W. H. RODEBUSH, C. R. EDDY und L. D. EUBANK, J. chem. Physics 8 (1940) 889.

chlorkohlenstoff untersucht wird. Auch hier ändert sich zwischen -10° und $+50^\circ$ der Kurvenverlauf in einer Weise, die der Art, wie sie hier beim Benzylalkohol beobachtet worden ist, ähnelt: Bei niedrigen Temperaturen fällt die Polarisation von kleinen zu größeren Konzentrationen stark ab, um nach einem Minimum langsam wieder anzusteigen; bei höheren Temperaturen, von 20° an, beginnt die Polarisation von kleinsten Konzentrationen an zunächst ein wenig zu steigen, um nach einem nicht besonders hohem Maximum wieder abzufallen. Ob jedoch die Ursachen dieser Erscheinung beim Cyclohexanol dieselben sind wie beim Benzylalkohol, darf gleichwohl bezweifelt werden. Freilich ist doch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß es sich im Grunde genommen um die gleichen Erscheinungen wie beim Benzylalkohol handelt, bei dem dann die Effekte mit einer gewissen Verzerrung nach höheren Konzentrationen hin verschoben werden. Aber es ist ein nicht zu übersehender Unterschied, daß beim Cyclohexanol das Maximum bei sehr kleinen Konzentrationen $f_2 =$ etwa 0'015 und das Minimum auch schon bei etwa 0'05 liegt, während beim Benzylalkohol das Minimum, das bei tieferen Temperaturen in Erscheinung tritt, bei einem $f_2 =$ etwa 0'1 bis 0'15 liegt, und das bei 0'4 bis 0'5 liegende Maximum sicher nichts mit dem von RODEBUSH und Mitarbeitern beobachteten zu tun hat, weil beim Cyclohexanol das entsprechende Maximum in Benzol auch bei $f_2 = 0'4$ bis 0'5 liegt, also bei Konzentrationen, bis zu denen RODEBUSH überhaupt nicht vorgedrungen ist. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß RODEBUSH beim Cyclohexanol bei $f_2 = 0'015$ das Maximum beobachtet hat, das beim Benzylalkohol bei tiefen Temperaturen jenseits der niedrigsten, in der vorliegenden Arbeit gemessenen Konzentration liegen muß (Abb. 2a); dann bleibt aber merkwürdig, daß er es gerade bei höheren Temperaturen findet, während es beim Benzylalkohol bei höheren Temperaturen verschwindet.

Messungen.

Benzylalkohol. $M_D = 32'45$.

Substanz g	Lösungs- mittel g	f_2	ϵ	d	P_2	$P_2 - P_{EL}$	$\mu \cdot 10^{10}$
In Cyclohexan.							
20°							
0'2125	10'0800	0'0150	2'060	0'7820	119'30	86'85	2'03
0'4790	11'4228	0'0316	2'110	0'7853	103'30	70'85	1'83
0'5493	8'1225	0'0500	2'160	0'7897	94'80	62'35	1'72
1'2192	8'5394	0'1000	2'350	0'8026	93'10	60'65	1'69
1'4355	7'2610	0'1250	2'460	0'8087	94'37	61'92	1'71
1'6626	7'3448	0'1498	2'590	0'8148	96'60	64'15	1'74
2'1929	6'8876	0'1985	2'900	0'8284	103'55	71'10	1'83
3'1753	5'7472	0'3007	3'725	0'8557	110'22	77'78	1'92
4'1012	4'8258	0'3981	5'000	0'8813	111'98	79'55	1'98
3'6480	3'4699	0'4500	5'795	0'8923	111'47	79'02	1'93
4'1109	3'2988	0'4923	6'225	0'9074	108'78	76'33	1'90
4'4645	2'8434	0'5500	6'895	0'9196	105'55	73'10	1'86
5'3732	2'8467	0'5950	7'500	0'9315	103'15	70'70	1'79
6'4245	2'1555	0'6988	9'100	0'9610	98'05	65'60	1'76
10'0508	2'0272	0'7942	10'945	0'9896	93'85	61'40	1'70
		1	16'300	1'0460	86'36	53'91	1'60

Substanz g	Lösungs- mittel g	f_2	ϵ	d	P_2	$P_2 - P_{EL}$	$\mu \cdot 10^{18}$
40°							
0'3100	7'8035	0'0299	2'095	0'7672	103'35	70'90	1'89
0'6282	9'2893	0'0500	2'150	0'7727	93'30	60'85	1'75
1'5211	10'6502	0'1007	2'328	0'7855	91'97	59'52	1'73
2'6399	11'6435	0'1501	2'550	0'7972	94'81	62'36	1'77
3'3339	10'3935	0'1998	2'800	0'8113	95'94	63'49	1'79
4'8325	8'7640	0'3003	3'462	0'8377	99'94	67'49	1'85
6'0175	7'0248	0'4000	4'376	0'8683	101'30	68'85	1'86
7'1983	5'6003	0'5001	5'240	0'8908	99'10	66'75	1'84
9'0220	4'6795	0'6002	6'365	0'9171	96'66	64'21	1'80
11'0331	2'8622	0'7500	8'195	0'9612	90'83	58'38	1'72
13'9365	1'2050	0'9002	10'205	1'0029	85'26	52'81	1'63
60°							
0'1856	6'9390	0'0204	2'020	0'7448	89'96	57'51	1'76
0'3100	7'8035	0'0299	2'050	0'7478	89'62	57'17	1'75
0'6282	9'2893	0'0500	2'110	0'7526	88'70	56'25	1'74
0'5211	10'6502	0'1007	2'275	0'7661	88'38	55'93	1'73
2'6399	11'6435	0'1501	2'480	0'7792	91'73	59'28	1'78
3'3339	10'3935	0'1998	2'735	0'7921	92'90	60'45	1'80
4'8325	8'7635	0'3003	3'325	0'8206	97'60	65'15	1'87
6'0175	7'0248	0'4000	4'092	0'8496	98'55	66'10	1'88
7'1983	5'6003	0'5001	4'850	0'8778	95'48	63'03	1'84
9'0220	4'6795	0'6002	5'755	0'9059	92'70	60'25	1'80
11'0331	2'8622	0'7500	7'235	0'9478	87'76	55'31	1'72
13'9365	1'2050	0'9002	8'995	0'9900	83'22	50'77	1'65
		1	10'250	1'0168	80'25	47'80	1'60
In Benzol.							
20°							
0'3418	11'7315	0'0206	2'400	0'8859	108'25	75'80	1'89
0'6139	8'1937	0'0513	2'570	0'8920	103'70	71'25	1'84
1'2463	10'3290	0'0802	2'710	0'8982	99'25	66'80	1'78
1'7242	11'0124	0'1016	2'820	0'9028	97'84	65'39	1'76
2'3826	9'5246	0'1530	3'100	0'9110	96'27	63'82	1'74
3'5282	9'9208	0'2044	3'450	0'9196	97'40	64'95	1'75
4'5754	7'7268	0'2996	4'250	0'9388	98'52	66'07	1'77
6'4851	6'9663	0'4020	5'385	0'9580	99'20	66'75	1'78
6'7944	4'8688	0'5020	6'545	0'9728	97'23	64'78	1'75
10'0590	4'9094	0'5968	7'725	0'9884	94'45	62'00	1'71
6'7456	2'1255	0'6969	9'300	1'0020	92'50	60'05	1'69
8'0062	1'4455	0'8000	11'025	1'0160	89'95	57'50	1'65
		1	16'300	1'0460	86'36	53'91	1'60
30°							
0'3201	7'5308	0'0298	2'410	0'8740	98'50	66'05	1'80
0'4800	6'6291	0'0497	2'505	0'8777	97'56	65'11	1'78
1'1768	7'6924	0'0995	2'770	0'8872	96'18	63'73	1'76
1'5660	6'4146	0'1499	3'040	0'8980	96'48	64'03	1'77
2'5462	7'3655	0'1988	3'380	0'9066	97'84	65'39	1'79
3'6640	6'1749	0'3000	4'200	0'9256	99'37	66'92	1'81
4'1132	5'9419	0'3333	4'500	0'9331	98'95	66'50	1'80

Substanz	Lösungs- mittel	f_z	ϵ	d	P_z	$P_z - P_{EL}$	$\mu \cdot 10^{18}$
g	g						
4'2153	4'5442	0'4012	5'130	0'9428	97'12	64'67	1'78
4'9122	3'5594	0'4992	6'075	0'9618	94'93	62'48	1'75
5'2338	2'5066	0'6013	7'185	0'9778	92'25	59'80	1'71
7'9641	1'4157	0'8025	9'650	1'0095	88'90	56'45	1'66
35°							
0'3201	7'5308	0'0298	2'390	0'8692	91'28	58'83	1'71
0'4800	6'6291	0'0497	2'475	0'8735	90'85	58'40	1'70
1'1768	7'6924	0'0995	2'735	0'8833	93'52	61'07	1'74
1'5660	6'4146	0'1499	3'000	0'8934	94'37	61'92	1'75
2'5462	7'3655	0'1998	3'335	0'9042	95'88	63'43	1'78
3'6640	6'1749	0'3000	4'075	0'9214	96'82	64'37	1'79
4'2153	4'5442	0'4012	4'925	0'9292	96'86	64'41	1'79
4'9122	3'5594	0'4992	5'860	0'9578	93'39	60'94	1'74
5'2338	2'5066	0'6013	6'920	0'9736	91'14	58'69	1'71
7'9641	1'4157	0'8025	9'405	1'0017	86'99	54'54	1'65
40°							
0'3174	7'5440	0'0295	2'360	0'8644	77'47	45'02	1'51
0'5679	7'8285	0'0498	2'450	0'8686	84'14	51'69	1'60
1'2673	8'1945	0'1005	2'700	0'8795	89'88	57'43	1'70
1'4578	5'9760	0'1499	2'955	0'8887	91'54	59'09	1'73
2'7113	7'8940	0'1988	3'285	0'9118	92'54	60'09	1'74
3'4705	6'0341	0'3004	3'965	0'9182	94'03	61'58	1'76
4'1431	5'2460	0'4013	4'820	0'9356	94'15	61'70	1'76
5'3280	3'6615	0'5008	5'640	0'9538	91'44	58'99	1'73
6'5345	2'5288	0'6512	7'320	0'9788	89'35	56'90	1'69
7'6644	1'3877	0'7996	9'000	1'0017	85'88	53'43	1'68
8'7365	1'0274	0'9125	10'465	1'0038	84'78	52'23	1'62
60°							
0'1815	7'9611	0'0162	2'275	0'8404	71'60	39'15	1'45
0'4151	9'6243	0'0302	2'315	0'8422	74'17	41'72	1'50
0'5874	7'9998	0'0504	2'395	0'8490	77'68	45'23	1'56
0'9135	6'7358	0'1003	2'600	0'8602	82'85	50'40	1'65
1'2802	5'2398	0'1500	2'850	0'8712	87'13	54'68	1'71
2'4377	7'0517	0'1998	3'125	0'8830	88'85	56'40	1'74
3'9051	6'5970	0'2995	3'720	0'9005	90'50	58'05	1'77
4'4726	4'8215	0'4012	4'460	0'9187	90'38	57'93	1'76
5'3422	3'8586	0'5000	5'215	0'9380	88'80	56'35	1'74
6'2886	3'0294	0'5999	5'975	0'9541	86'62	54'17	1'71
7'8930	2'4432	0'7024	7'065	0'9726	84'58	52'13	1'67
9'3836	0'9587	0'8761	8'700	0'9965	82'15	49'70	1'63
		1	10'250	1'0168	80'25	47'80	1'60
In Tetrachlorkohlenstoff.							
0°							
0'2119	18'8600	0'0157	2'455	1'6291	102'54	70'09	1'76
0'4113	18'3832	0'0309	2'515	1'6143	98'54	66'09	1'71
0'8853	14'5190	0'0798	2'715	1'5847	91'23	58'78	1'61
1'1892	14'9410	0'1018	2'800	1'5730	88'72	56'27	1'57
1'6058	14'7141	0'1345	2'945	1'5520	88'05	55'60	1'56
1'9324	10'9397	0'2009	3'400	1'5154	92'60	60'15	1'63

Substanz.	Lösungs- mittel	f_2	ϵ	d	P_2	$P_2 - P_{EL}$	$\mu \cdot 10^{18}$
g	g						
3'0055	10'3466	0'2926	4'210	1'4643	98'02	65'57	1'70
3'8125	8'0923	0'4015	5'535	1'4010	100'87	68'42	1'74
5'9085	8'5899	0'4947	7'165	1'3420	100'95	68'50	1'74
6'1832	5'9140	0'5981	8'700	1'2840	98'62	66'17	1'71
6'7568	4'4674	0'6329	10'445	1'2328	96'82	64'37	1'68
20°							
0'2419	22'6070	0'0148	2'318	1'5844	97'97	65'52	1'76
0'4497	20'7281	0'0299	2'380	1'5758	95'55	63'10	1'73
0'4633	12'2558	0'0511	2'460	1'5627	92'27	59'82	1'66
0'8194	13'6719	0'0786	2'560	1'5439	89'69	57'24	1'64
1'1151	14'2502	0'1002	2'652	1'5342	89'02	56'58	1'63
1'7998	14'5242	0'1500	2'895	1'5063	90'40	57'95	1'65
1'9982	10'9444	0'2063	3'240	1'4755	93'18	60'73	1'69
2'8060	9'4811	0'2964	3'920	1'4215	96'59	64'14	1'74
3'9090	8'7000	0'3926	4'915	1'3695	99'01	66'56	1'77
5'7108	7'7438	0'4878	6'000	1'3052	98'11	66'66	1'78
6'5997	5'0808	0'6490	8'265	1'2208	95'47	63'02	1'72
7'7774	2'5811	0'8109	10'975	1'1419	90'23	57'78	1'65
		1	16'300	1'0460	86'36	53'91	1'60
30°							
0'2826	19'4200	0'0203	2'300	1'5586	90'64	58'19	1'69
0'4222	11'4644	0'0498	2'420	1'5480	89'77	57'32	1'67
0'6617	10'9187	0'0794	2'525	1'5276	89'38	56'93	1'67
0'7866	10'0533	0'1002	2'615	1'5137	89'48	57'03	1'67
2'1502	12'1104	0'1997	3'135	1'4642	91'92	59'47	1'71
3'2998	10'8966	0'3012	3'850	1'4057	94'82	62'37	1'75
4'0576	8'8469	0'3950	4'660	1'3554	95'83	63'38	1'76
5'8602	8'2675	0'5020	5'800	1'3010	95'08	62'63	1'75
6'5590	6'2260	0'5999	7'065	1'2470	94'10	61'25	1'74
7'0804	4'2860	0'7016	8'480	1'1934	91'60	59'15	1'70
9'1419	3'1883	0'8032	9'715	1'1385	88'26	55'81	1'65
40°							
0'2123	14'6567	0'0202	2'278	1'5446	93'80	61'35	1'76
0'4565	12'4250	0'0497	2'390	1'5278	91'94	59'49	1'73
0'9786	16'0667	0'0798	2'510	1'5111	91'22	58'77	1'72
1'3500	17'2932	0'1000	2'590	1'4996	90'59	58'14	1'71
1'5520	12'5075	0'1501	2'830	1'4744	91'33	58'88	1'72
1'7509	10'0000	0'1995	3'090	1'4476	92'35	59'90	1'74
3'2091	10'6500	0'3002	3'745	1'3954	93'92	61'47	1'76
3'9260	8'3410	0'4012	4'620	1'3375	95'15	62'70	1'78
5'9794	8'5255	0'4997	5'460	1'2870	93'70	61'25	1'76
6'5959	6'2586	0'6002	6'505	1'2252	92'41	59'96	1'74
7'1496	4'3611	0'7013	7'645	1'1833	89'03	56'58	1'69
8'3696	2'9030	0'8004	8'815	1'1142	87'88	55'43	1'68
60°							
0'2123	14'6567	0'0202	2'240	1'4817	84'40	51'95	1'67
0'4565	12'4250	0'0497	2'350	1'4749	86'10	54'65	1'71
0'9786	16'0667	0'0798	2'485	1'4682	89'35	56'90	1'75
1'3500	17'2932	0'1000	2'580	1'4576	91'75	59'30	1'79
1'7509	10'0000	0'1995	3'050	1'3993	93'36	60'91	1'81

Substanz g	Lösungs- mittel g	f_2	ε	d	P^2	$P_2 - P_{EL}$	$\mu \cdot 10^{18}$
3'2091	10'6500	0'3002	3'625	1'3377	95'04	62'59	1'83
3'9260	8'3410	0'4012	4'350	1'2913	93'56	61'11	1'81
5'9794	8'5255	0'4997	5'075	1'2446	92'42	59'97	1'79
6'5959	6'2586	0'6002	5'930	1'1930	90'34	57'89	1'76
7'1496	4'3611	0'7013	6'915	1'1569	87'22	54'77	1'72
8'3696	2'9030	0'8004	7'835	1'1083	84'45	52'00	1'67
		1	10'250	1'0168	80'25	47'80	1'60

Molekulargewichtsbestimmung Benzylalkohol in Benzol. $E=5'1$.

Lösungsmittel g	Substanz g	Mol-% ₉₀	f_2	ΔT	Mol- gewicht
11'7470	0'3897	0'3071	0'0234	1'175	144'0
	0'6111	0'4815	0'0362	1'579	168'0
18'4633	0'8253	0'4137	0'0313	1'455	156'7
19'3010	0'1929	0'0925	0'0072	0'448	113'8
	0'4435	0'2126	0'0142	0'908	129'1
	0'7845	0'3762	0'0285	1'338	154'9
	1'1429	0'5480	0'0410	1'676	180'2
	1'4932	0'7162	0'0529	1'968	200'5
	1'8669	0'8952	0'0653	2'263	217'9
18'1184	1'0219	0'5220	0'0392	1'610	178'7
	1'3669	0'6984	0'0517	1'915	200'9
	1'9786	1'0106	0'0731	2'390	233'0
	2'1677	1'1076	0'0795	2'545	239'9
	2'6747	1'3663	0'0960	2'900	259'7
	3'1833	1'6260	0'1129	3'220	278'2

In Cyclohexan. $E=20'2$.

15'6604	0'3099	0'1822	0'0152	1'370	291'8
16'5353	0'1277	0'0715	0'0059	0'858	181'9
	0'2198	0'1230	0'0103	1'110	241'9
	0'4269	0'2390	0'0197	1'590	328'1
	0'8750	0'4898	0'0396	2'290	466'7

Breslau, Chemisches Institut der Universität und Technischen Hochschule.

Reaktionsprodukte eines im Motor kurzzeitig komprimierten aber nicht gezündeten Benzin—Luft-Gemisches.

Von

Gerhard Damköhler und Walter Eggersgluß.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 1. 1. 42.)

Gliederung.

I. Einleitung. — II. Versuchsbedingungen: a) Motor, b) Brennstoff, c) Probenahme, d) Behandlung der Probe bis zur Analyse. — III. Analyse der Reaktionsprodukte: a) Kohlensäure, b) Säuren, c) Peroxyde, d) Aldehyde, e) Alkohole, f) Zusammenfassung der Analysenergebnisse. — IV. Diskussion der Versuchsergebnisse. — V. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

An einem mit Fremdantrieb ohne Zündung laufenden Einzylinder-OTTO-Motor haben ERNST SCHMIDT und E. MÜHLNER vorgewärmte Brennstoff—Luft-Gemische adiabatisch für kurze Zeit verdichtet und die Temperaturerhöhung des auspuffenden Gases gegen das angesaugte Gemisch als Maß für die Intensität der Vorreaktionen benutzt¹⁾. Dabei schlugen SCHMIDT und MÜHLNER uns die chemische Untersuchung der entstehenden Reaktionsprodukte vor. Wir waren anfangs im Zweifel, ob wir diesem Wunsch schon entsprechen konnten, denn unsere seit längerer Zeit laufenden Vorarbeiten für solche Analysen betrachteten wir noch keineswegs als abgeschlossen, und wir sind uns der Schwierigkeiten voll bewußt, bei den geringen verfügbaren Substanzmengen einwandfreie Analysen zu machen, die gleichzeitig qualitativ und quantitativ sein sollen. Freundliche Ermunterungen haben uns aber schließlich doch veranlaßt, die Analyse wenigstens zu wagen, worüber wir im folgenden berichten. Zwar sind wir der Überzeugung, daß zu einer wirklichen Übersicht über den Mechanismus der Vorreaktionen im OTTO-Motor nicht nur noch wesentlich mehr Versuche gefahren und chemisch ausgewertet werden müssen, sondern daß auch Motorbedingungen und Analysenmethode in vieler Hinsicht verbesserungsbedürftig sind. Aber es läßt sich schon heute übersehen, daß noch geraume Zeit verstreichen wird, bis sich solche

¹⁾ Diese Arbeit erscheint demnächst an anderer Stelle.

Versuche wirklich besser ausführen lassen. Wir halten daher die Veröffentlichung unseres vorläufigen Ergebnisses für berechtigt, um so mehr, als wir in einem wesentlichen Punkt, nämlich der vermutlichen Herkunft des immer in größeren Mengen gefundenen Formaldehyds zu besonderen Schlußfolgerungen kommen, und weil sich weiterhin eine Reihe neuer Gesichtspunkte ergeben haben, die man bei späteren Versuchen wird beachten müssen.

II. Versuchsbedingungen.

a) Der Motor.

Das Benzin—Luft-Gemisch wurde in einem elektrisch angetriebenen Einzylinder-OTTO-Motor ohne elektrische Zündung kurzzeitig komprimiert. Sein Hubvolumen betrug 1000 cm^3 . Bei einem Verdichtungsverhältnis von $\varepsilon = 5.0$ lief der Motor mit 1800 Umdrehungen in der Minute. Der Luftverbrauch war $28.25 \text{ m}^3/\text{h}$ (NPT) bei einem Druck im Ansaugrohr von 741.7 mm Hg (Raumtemperatur 15°C , Barometerstand 754.2 mm Hg , relative Feuchtigkeit 64%). Der Brennstoffverbrauch betrug 2.164 kg/h . Es ergibt sich somit als Mischungsverhältnis
$$\frac{\text{Luftgewicht}}{\text{Brennstoffgewicht}} = \frac{28.25 \cdot 1.293}{2.164} = 16.9.$$
 Für den vorliegenden Brennstoff, der größtenteils aus Heptan bestand (vgl. weiter unten), ist nach der Gleichung $\text{C}_7\text{H}_{16} + 11 \text{ O}_2 \rightarrow 7 \text{ CO}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$ das stöchiometrische Luft—Brennstoff-Mischungsverhältnis 15.2 , so daß sich ein Luftverhältnis vom $\frac{16.9}{15.2} = 1.11$ fachen des stöchiometrischen Umsatzes ergibt.

Das angesaugte Brennstoff—Luft-Gemisch wurde bis zum Eintritt in den Zylinder auf 140°C vorgewärmt. Die Temperatur des nach der Kompression aus dem Zylinder austretenden Gases betrug 202.5°C , bei Betrieb mit Luft allein dagegen nur 142.5°C , so daß die Temperaturerhöhung durch die Vorreaktionen 60.0°C ausmacht.

In den von E. SCHMIDT und E. MÜHLNER mehrfach aufgenommenen Druck-Zeit-Diagrammen machten sich die Vorreaktionen erst hinter dem Maximum der Druckkurve bemerkbar. Dasselbe dürfte auch für die Temperatur-Zeit-Kurve gelten. Für den vorliegenden Versuch mit dem Verdichtungsverhältnis $\varepsilon = 5$ ergibt sich dann der in Abb. 1 dargestellte zeitliche Temperaturverlauf. Das Brennstoff—Luft-Gemisch hatte für die Dauer von etwa $5 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$ eine Temperatur von mehr als 400°C .

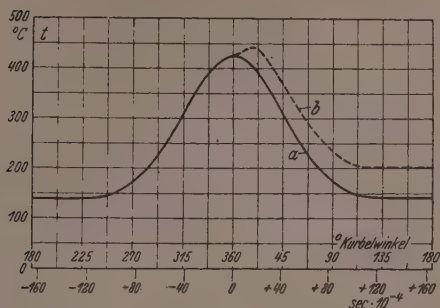


Abb. 1. Temperatur-Zeit-Kurve bei der Kompression von Luft (a) bzw. eines Benzin—Luft-Gemisches (b).

b) Der Brennstoff.

Als Kraftstoff wurde das IG.-Eichbenzin „IG. 7“ (Lieferung „T Pr S 794“) verwendet. Die dem Brennstoff beigefügte Analyse ist in der folgenden Tabelle 1 zusammen mit einigen eigenen Bestimmungen wiedergegeben.

Tabelle 1. Analyse von IG.-Eichbenzin „IG. 7“.

	IG.- Bestimmung	Eigene. Bestimmung
Aussehen	farblos	farblos
Spez. Gewicht bei 20° C kg/l	0.712	0.712
Siedebeginn °C	80	73
Verdampfung bis 100° C %	35	30
Siedeschluß °C bei %	145/98	146/97
Destillationsverlust %	1	1.5
Rückstand %	1	1.5
KZ ± FZ ¹⁾	107 ± 21	109 ± 21
OZ nach Research-Methode	43.5	—
OZ nach Motor-Methode	44.6	—
Reid-Dampfdruck: 20° C ata	—	—
40° C ata	0.24	—
60° C ata	0.46	—
80° C ata	0.85	—

¹⁾ Kennziffer und Fraktionierungsziffer vgl. BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Aufl. Berlin 1932. Bd. II, 1. S. 97 bis 100.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

		IG.- Bestimmung	Eigene Bestimmung
Alkohole	Vol.-%	0	0
Aromaten + Olefine	Vol.-%	3.0	3.0
Olefine (aus Jodzahl berechnet)	Vol.-%	0.6	1.0
Paraffine	Vol.-%	77.0	78.7
Naphthene	Vol.-%	20.0	18.3
Bleigehalt	cm ³ /l	0	0
Jodzahl nach ROSENMUND		1.57	—
Kupferstreifentest bei 50° C	Farbe	blank	—
Glasschalentest	mg/100 cm ³	1.2	—
Elementaranalyse	% C	84.7	—
	% H	15.3	—
Unterer Heizwert	kcal/kg	10'000 + 400	—

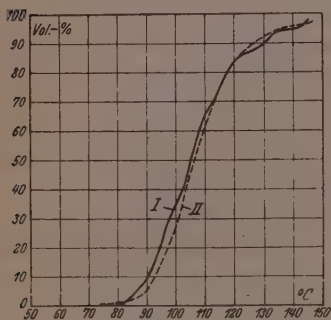


Abb. 2. Siedeverlauf des verwendeten Eichbenzins IG. 7 nach Angaben der IG. (I) und nach eigener Untersuchung (II).

Die von der IG. angegebenen Werte weichen nur unwesentlich von den unsrigen ab. Auch die Siedekurven (Abb. 2) stimmen gut überein.

Aus dem Verlauf der Siedekurve kann geschlossen werden, daß der Kraftstoff etwa als *n*-Heptan anzusprechen ist (C_7H_{16} ; Molekulargewicht = 100). Die Elementaranalyse ist hierfür eine Bestätigung, wie aus einem Vergleich mit Heptan (84% C, 16% H) deutlich wird. Der etwas höhere Kohlenstoffgehalt und etwas niedere Wasserstoffgehalt wird durch

die 20% Naphthene erklärt, die entsprechend der Formel C_nH_{2n} kohlenstoffreicher und wasserstoffärmer sind als die Paraffine C_nH_{2n+2} .

c) Die Probenahme.

Das zu analysierende Gas wurde durch ein Glasrohr entnommen, welches in das Auspuffrohr seitlich eingeführt war und unmittelbar vor dem Auspuffventil endigte. Das abgesaugte Gas kam also mit den von Schmieröl benetzten heißen Metallwänden der Auspuffleitung praktisch nicht in Berührung. Das Absaugen erfolgte mit einer großen

Ölpumpe über ein System von Kühlfallen, an welches sich eine Gasuhr und eine Woulffsche Flasche mit Hahn zur Kontrolle der Absaugegeschwindigkeit anschloß (vgl. Abb. 3).

Die fünf Kühlfallen waren mit kurzen Gummistückchen (Glas auf Glas) verbunden. Die erste Kühlfalle war wegen der sich im Absaugrohr (etwa 1 m lang in Luft) kondensierenden Produkte mit diesem verschmolzen. Sämtliche Kühlfallen wurden in DEWAR-Gefäßen gekühlt, die erste mit Eis, die zweite mit Methanol-Trockeneis auf -75°C , die letzten drei mit flüssigem Sauerstoff (-183°C). Durch

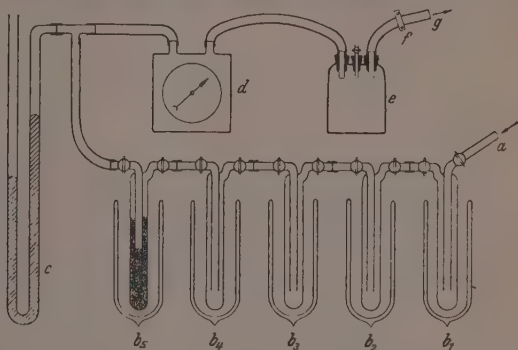


Abb. 3. Versuchsanordnung (schematisch). a = Absaugleitung vom Motor, b_1 = Eisbad-Falle (I), b_2 = Methanolbad-Falle -75°C (II), b_3 und b_4 = flüssige O_2 -Bad-Falle (III und IV), b_5 = Aktivkohle-Falle (V), c = offenes Hg-Manometer, d = Gasuhr, e = Woulffsche Flasche, f = Quetschhahn, g = Absaugleitung zur großen Ölpumpe.

Nachfüllen von Eis, fester Kohlensäure und flüssigem Sauerstoff wurden die Kühlbedingungen während des ganzen Versuches konstant gehalten. Die ersten vier graduierten Kühlfallen waren auseinanderzunehmen (Normalschliffe, die in der schematischen Abb. 3 nicht gezeichnet sind), die fünfte Kühlfalle war mit etwa 20 g Aktivkohle gefüllt (erbsengroße Stücke, die im Stickstoffstrom ausgeheizt waren).

Um möglichst große Mengen an Reaktionsprodukten zu bekommen, wurde versuchsweise zunächst eine Absaugegeschwindigkeit von 200 l/h eingestellt. Diese war jedoch zu groß, da Nebel bis in die letzte Kühlfalle übergingen. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde deshalb sofort reduziert. Insgesamt wurden in 2 Stunden 206 l

Gas (NPT) ($= 9.19 \text{ mol}^1$) mit gleichbleibender Geschwindigkeit abgesaugt. Das Vakuum mußte gegen Ende des Versuches etwas vergrößert werden, da der Strömungswiderstand durch ausgefrorenes Benzin in den Kühlfallen zugenommen hatte: anfangs betrug der Druck in der Absaugeleitung unmittelbar vor der Gasuhr 738 mm, gegen Ende 659 mm Hg.

Wegen der relativ hohen Strömungsgeschwindigkeit von 103 l/h (NPT) $= 28.6 \text{ cm}^3/\text{sec}$ (NPT) wurde die beabsichtigte Trennung der Reaktionsprodukte durch fraktionierte Kondensation nur unvollständig erreicht (vgl. Gesamt- CO_2 -Menge S. 164 und Säuren in der Aktivkohle-Falle S. 165).

Mit der abgesaugten Luft wurden insgesamt $\frac{2 \cdot 0.103 \cdot 2164}{28.25} = 15.8 \text{ g}$ Benzin ($= 0.158 \text{ mol}$ Benzin) oder die daraus entstandenen Produkte abgesaugt.

d) Die Behandlung der Probe bis zur Analyse.

Falle I (0°C). In der Falle befanden sich zwei Schichten, die obere bestand aus gelblichem Öl (etwa 0.4 cm^3), die untere war farblos (2.5 cm^3). Bis auf das gelbe Öl war die Flüssigkeit bei -57°C fest.

Falle II (-75°C). Im Methanolbad von -80°C war etwa 1.5 cm^3 flüssig, etwas feste Substanz; kein Überdruck.

Falle III (-183°C). Der Inhalt war weiß und fest. Im Methanolbad auf -79°C gebracht, bildeten sich 9 cm^3 einer gelblichen mit Äther mischbaren Flüssigkeit, in der noch einige feste Flocken vorhanden waren. Zum Ausgleich des in der Falle vorhandenen Überdruckes wurde bei Erwärmung auf -57°C Gas abgezogen, dessen Menge, über Wasser aufgefangen, 150 cm^3 betrug.

Falle IV (-183°C). Der Inhalt der Falle war weiß und fest, der beim späteren Auftauen zu einigen farblosen Tröpfchen zusammenlief. Bis -58°C wurde 120 cm^3 Gas entnommen, das ebenfalls über Wasser aufbewahrt wurde.

¹⁾ Wir bezeichnen (einem Vorschlag des AEF folgend) hinter Zahlenangaben mit mol das Gramm-Mol, mit kmol das 1000mal größere Kilogramm-Mol. Diese Bezeichnungsweise hat sich in einem Labor, in dem neben den kleinen Ansätzen des präparativen bzw. analytischen Chemikers auch mit den großen Ansätzen des Technikers gerechnet werden muß, als zweckmäßig erwiesen. Die neue eindeutige Schreibweise war um so notwendiger, als der Ingenieur das kmol vielfach mit Mol bezeichnete, während der Chemiker unter letzterem bisher das Gramm-Mol verstand.

Falle V (Aktivkohle-Falle; -183°C). Insgesamt wurden aus der Aktivkohle-Falle bis $+36^{\circ}\text{C}$ 5.5 l Gas desorbiert, das über Wasser aufgefangen wurde. Unter Spülung mit sauerstofffreiem Stickstoff wurde die Falle dann auf 200° bis 300°C erwärmt. Das in einer mit flüssigem Sauerstoff gekühlten Falle aufgefangene Destillat wurde aufgetaut und sofort analysiert. Das Destillat bestand aus H_2O und etwas farblosem übelriechendem Öl. Der Gewichtsverlust der Aktivkohle-Falle bei dieser zweiten Desorption betrug 0.38 g.

In einem Blindversuch mit Luft unter denselben Druck- und Temperaturbedingungen wie im Versuch wurde festgestellt, daß in der verwendeten Aktivkohle-Falle etwa dieselbe Gasmenge adsorbiert wurde wie im Versuch gefunden.

Nach Druckausgleich wurden die Fallen II bis IV über Nacht in flüssigem Sauerstoff aufbewahrt, Falle I im Methanolbad von -79° bis -72°C , nachdem sie vorher in der Kälte mit sauerstofffreiem Stickstoff¹⁾ gespült waren. Zur Herstellung der zur Analyse verwendeten Lösungen wurden die Fallen I bis IV in Eisbäder gestellt, so daß nach kurzer Zeit der Falleninhalt größtenteils flüssig war. Es wurde nun soviel peroxydfreier Äther²⁾ und sauerstofffreies destilliertes Wasser³⁾, das im folgenden N_2 -Wasser genannt wird, in die graduierten Fallen gegeben, daß die wässerige und die ätherische Lösung je 10 cm^3 betrug. Nach gutem Schütteln der Fallen wurden die beiden Schichten im Scheidetrichter abgetrennt und von jetzt ab gesondert im Methanolbad von -80°C aufbewahrt. Es ergaben sich so insgesamt acht Proben, von der die wässerige jeweils den Index *w*, die ätherische Lösung den Index *ae* erhält. Zur Entnahme von Proben wurden die Gefäße in Eisbäder gestellt und aufgetaut. Sodann wurde mit N_2 gespült und wieder auf -80°C gebracht.

III. Analyse der Reaktionsprodukte.

a) Kohlensäure.

Zur Bestimmung der Kohlensäure wurden die desorbierten Gas-mengen durch zwei hintereinandergeschaltete Absorptionsgefäße mit 0.35 norm. Barytlauge geleitet. Der Überschuß der Barytlauge wurde

¹⁾ Es wurde Bombenstickstoff durch ein Rohr mit Kupferspänen von 300°C geleitet. Vgl. auch F.-R. MEYER und G. RONGE, Angew. Chem. 52 (1939) 637.

²⁾ Er war über Na aufbewahrt und ergab beim Schütteln mit blankem Hg keine Schwarzfärbung. ³⁾ Dieses wurde durch Destillieren von normalem destilliertem Wasser im O_2 -freien N_2 -Strom hergestellt.

mit $\frac{1}{10}$ norm. HCl (Phenolphthalein) zurücktitriert. Insgesamt wurden die in der Tabelle 2 aufgeführten CO_2 -Mengen bestimmt.

Tabelle 2. Menge Gas und die darin enthaltenen CO_2 -Mengen.

	Gefundene Menge Gas	In dem gefundenen Gas enthaltene Menge CO_2
Falle III	150 cm ³	$1.24 \cdot 10^{-4}$ mol = 2.78 cm ³ NPT
Falle IV	120 cm ³	$3.20 \cdot 10^{-4}$ mol = 7.18 cm ³ NPT
Falle V (A-Kohle) .	5500 cm ³	$2.70 \cdot 10^{-4}$ mol = 6.06 cm ³ NPT
Gesamt:	5770 cm ³	$7.14 \cdot 10^{-4}$ mol = 16.02 cm ³ NPT

Die insgesamt gefundenen 16.02 cm³ CO_2 können in der angesaugten Luft enthalten gewesen sein. Es würde sich ein Gehalt von $\frac{16.02 \cdot 1000}{206000} = 0.08\%$ CO_2 ergeben. Nach allgemeinen Angaben¹⁾ beträgt der normale CO_2 -Gehalt der Luft 0.3%. Da der Partialdruck der Kohlensäure gering ist, konnte bei der Analyse in der Sperrflüssigkeit nur eine vernachlässigbare Menge gelöst sein. Der zu geringe Gehalt der desorbierten Luft an CO_2 kann also nur dadurch erklärt werden, daß durch die zu große Absauggeschwindigkeit nicht das gesamte CO_2 ausgefroren wurde.

Es kann geschlossen werden, daß sich während der Vorreaktion keine größeren Mengen CO_2 gebildet haben.

Eine CO -Bestimmung wurde nicht ausgeführt aus den auf S. 176 angegebenen Gründen.

b) Säuren.

Zu je 0.5 cm³ der Probe ($= \frac{1}{20}$ der Ausgangslösungen) wurde 10 cm³ N_2 -Wasser gegeben und mit $\frac{1}{10}$ norm. $NaOH$ (Phenolphthalein) titriert, bei den Ätherproben unter gutem Schütteln (Jodzahlkolben). In der folgenden Tabelle 3 sind die gefundenen Säuremengen angegeben, bezogen auf die gesamte Analysenlösung (10 cm³).

Tabelle 3. Gefundene Säuremengen.

Probe	I_c	I_{ac}	II_c	II_{ac}	III_c	III_{ac}	IV_w	IV_{ac}	V
Säure in 10^{-4} mol . .	15.2	8.8	4.4	2.0	5.4	1.2	0	0	1.0
Verteilungskoeffizient									
H_2O -Lsg. : Äther-Lsg. .	1.73 : 1		2.2 : 1		(4.5 : 1)		—		—

¹⁾ BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Aufl. Berlin: Julius Springer 1931. Bd. I, S. 637. Ferner K. A. HOFMANN, Anorganische Chemie. 8. Aufl. Braunschweig 1939. S. 286.

Insgesamt wurde also $38'0 \cdot 10^{-4}$ mol Säure festgestellt. Die aus Falle V (Aktivkohle-Falle) desorbierten Säuren waren dem Geruch nach höhere Fettsäuren, die sich jedoch offenbar wegen ihres geringen Partialdruckes bei der hohen Absaugeschwindigkeit in den mit flüssigem Sauerstoff gekühlten Fallen nicht auskondensiert hatten¹⁾.

Zur Bestimmung einzelner Säuren auch in Säuregemischen erscheint die Methode der Verteilungskoeffizienten zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten gut geeignet^{2) 3) 4) 5)}, insbesondere auch deshalb, weil hierbei die Produkte schonendst behandelt werden. Zum Vergleich der in Tabelle 3 gefundenen Verteilungskoeffizienten wurden von einigen bekannten Säuren Verteilungskoeffizienten bestimmt.

Ausführung der Versuche: Es wurde die Säure mit 25 cm³ H₂O + 25 cm³ Äther im Scheidetrichter bei Zimmertemperatur (20° C) 2 Minuten durchgeschüttelt und abgetrennt. Je 1 cm³ der wässrigen und ätherischen Lösung wurde dann mit $\frac{1}{10}$ norm. NaOH titriert (Phenolphthalein); bei sehr geringer Säurekonzentration wurden 10 bzw. 20 cm³ zur Analyse eingesetzt.

Die folgende Tabelle 4 gibt die Verteilungskoeffizienten (W/\bar{A}) von Fettsäuren, Dicarbonsäuren, Oxysäuren und ungesättigten Säuren.

Beim Vergleich der in Tab. 3 gefundenen Verteilungskoeffizienten mit den Werten der Tab. 4 ergibt sich, daß in Falle I ($W/\bar{A} = 1'73$) und Falle II ($W/\bar{A} = 2'2$) vorwiegend Ameisensäure oder Essigsäure bzw. eine Mischung aus beiden vorliegen muß. Der höhere Verteilungskoeffizient in Falle III ($W/\bar{A} = 4'5$) kann durch Ungenauigkeit der Säurebestimmung insbesondere in III_{un} hervorgerufen sein⁶⁾.

Wäre der gefundene W/\bar{A} -Wert von 4'5 richtig, so müßte man ungesättigte Säuren, Dicarbonsäuren oder Oxysäuren in Betracht ziehen, wovon die Bildung der letzteren vielleicht als am wahrscheinlichsten anzusehen wäre.

1) $1 \cdot 10^{-4}$ mol Säure entspräche einem Partialdruck von $\frac{1 \cdot 10^{-1}}{9'19} \approx 10^{-5}$ Atm.

im Auspuffgas, der aber auch bei der flüchtigsten Säure, der Ameisensäure, nicht mehr hinter der mit flüssigem Sauerstoff gekühlten Falle herrschen dürfte, wenn dort wirklich vom Gas vorübergehend – 183° C angenommen worden wäre.

2) O. L. OSBURN und C. H. WERKMAN, Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. 3 (1931) S. 264 bis 265.

3) E. JANTZEN, Das fraktionierte Destillieren und das fraktionierte Verteilen als Methode der Trennung von Stoffgemischen (Dechema Monographic). Berlin: Verlag Chemie 1932.

4) P. FRECHS, Z. analyt. Ch. 121 (1941) 345.

5) W. U. BEHRENS, Z. analyt. Ch. 69 (1926) 97.

6) Insgesamt wurde hier $1'2 \cdot 10^{-4}$ mol Säure gefunden. Die Titration mußte jedoch mit $\frac{1}{20}$ dieser Menge durchgeführt werden, so daß also ein Verbrauch von nur 0'06 cm³ $\frac{1}{10}$ norm. NaOH vorlag.

Tabelle 4. Verteilungskoeffizienten (W/\bar{A}) organischer Säuren. g-Äquivalente je Liter im Wasser (W) und im Äther (\bar{A}).

	W	\bar{A}	W/\bar{A}	W/\bar{A} aus L.A.-Bö. ¹⁾
Ameisensäure	0'718	0'304	2'36	2'54 1i)
Essigsäure	0'410	0'204	2'01	1'98 1i)
Propionsäure	0'182	0'368	0'494	0'530 1e)
<i>n</i> -Buttersäure	0'061	0'389	0'157	0'140 1e)
iso-Valeriansäure . .	0'024	0'384	0'0625	0'045 1e)
<i>n</i> -Valeriansäure . . .	0'0051	0'1145	—	0'0445 1)
<i>n</i> -Capronsäure	0'00366	0'324	—	0'0113 1)
Palmitinsäure	0'010	0'659	0'0152	—
Oxalsäure	0'252	0'17	14'8 ²⁾	10'4 1e)
Malonsäure	0'560	0'0623	9'0	—
Bernsteinsäure	0'256	0'040	6'4 ²⁾	5'6 1i)
Milchsäure	0'354	0'042	8'41 ²⁾	10'6 1i)
Äpfelsäure	0'293	0'0040	—	73'2 1)
Weinsäure	0'460	0'0020	230 ²⁾	267 1i)
Citronensäure	0'241	0'00155	—	155 1)
Maleinsäure	0'561	0'0788	7'11	—

c) Peroxyde.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß gerade die Peroxyd-analyse einer weitgehenden Vervollkommnung bedarf, an der auch gearbeitet wird. Hier wurde nach dem üblichen *KJ*-Verfahren gearbeitet.

Je 0'5 cm³ Substanz wurden mit 10 cm³ *N*₂-Wasser, festem *KJ*, 10 cm³ 2 norm. *HCl* und Stärkelösung versetzt. Nur im Ansatz *I_{iv}* trat eine schwache Jodfärbung ein, die jedoch nach Zugabe von 0'02 cm³ ¹/₁₀ norm. *Na₂S₂O₃* verschwand. Die ausgeschiedene Jodmenge entspräche 0'2 · 10⁻⁴ mol Peroxyd in der Falle *I_{iv}*.

Derselbe Ansatz wie oben ohne *HCl*, 40 Minuten im Dunkeln stehen gelassen, ergab auch nur bei *I_{iv}* eine schwache Bläuung. Zu diesen Ansätzen wurde etwas festes *FeSO₄* gegeben, doch wurde auch hierdurch keine weitere Jodausscheidung bewirkt.

1) W/\bar{A} -Werte aus LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik.-chem. Tabellen. 5. Aufl. 1923, Bd. 1. S. 743ff. entnommen (i = interpoliert, e = extrapoliert). 2) Trotz Wiederholung der Versuche konnten hier keine den Literaturwerten näherliegenden Werte erhalten werden.

Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Peroxyden wurden zu 0.5 cm³ Substanz 10 cm³ N₂-Wasser, festes *KJ*, 10 cm³ 2 norm. *HCl* und festes *FeSO*₄¹⁾ gegeben. Nach 15 Minuten Stehen (bei den Ätherproben wurde häufig durchgeschüttelt) wurde mit 1/10 norm. *Na*₂*S*₂*O*₃ nach Zugabe von Stärkelösung titriert. Wegen der etwas schmutzigen Färbung einiger Proben ließ sich die Entfärbung schlecht feststellen. In diesen Fällen wurde die mit 1/10 norm. *Na*₂*S*₂*O*₃ übertitrierte Lösung mit 1/10 norm. Jodid – Jodat-Lösung zurücktitriert. In der folgenden Tabelle 5 sind die so gefundenen Peroxydmengen zusammengestellt, bezogen auf die gesamte Analysensubstanz.

Tabelle 5. Gefundene Menge Peroxyde.

Probe	I _w	I _{ae}	II _w	II _{ae}	III _w	III _{ae}	IV _w	IV _{ae}	V
Peroxyde in 10 ⁻⁴ mol	0.80	0.20	0.40	0.20	0	0	0	0	0

Die Gesamtmenge der gefundenen Peroxyde beträgt also 1.6 · 10⁻⁴ mol, wovon vielleicht 0.2 · 10⁻⁴ Mol Alkylhydroperoxyde sein dürften.

d) Aldehyde.

1. Colorimetrische Bestimmung mit Benzsulphhydroxamsäure (ANGELI-RIMINI).

Die Bestimmung wurde nach einem vorher durch vielseitige Blindversuche belegten Verfahren durchgeführt: Zu 10 cm³ *H*₂*O* werden 2 cm³ einer frischen 1/10 mol. methylalkoholischen Benzsulphhydroxamsäurelösung, dann 0.5 bzw. 0.05 cm³ der zu prüfenden Lösung gegeben und dazu 10 cm³ 1/10 norm. *KOH*. Nach halbstündigem Stehen im Dunkeln wird mit 2 norm. *H*₂*SO*₄ neutralisiert (Phenolphthalein) und 2 cm³ 1/10 mol. *FeCl*₃-Lösung hinzugefügt. Die so erhaltenen Farbstofflösungen wurden dann mit entsprechenden Lösungen von bekanntem Propionaldehydgehalt in Colorimeterröhrchen verglichen. Bei dieser Bestimmung ist darauf zu achten, daß etwa ein vierfacher Überschuß an Benzsulphhydroxamsäure vorhanden ist, da sonst die Erfassung der Aldehyde nicht quantitativ ist. Die nach dieser Methode bestimmten Aldehydmengen sind in der Tabelle 6 zusammengestellt, berechnet für die gesamte Analysensubstanz (gesamter Falleninhalte!).

¹⁾ In einem Blindversuch wurde festgestellt, daß in einer Lösung von 10 cm³ N₂-Wasser, *KJ* und 10 cm³ 2 norm. *HCl* durch *FeSO*₄ in 15 Minuten auch beim Schütteln mit Äther kein Jod frei gemacht wurde.

Tabelle 6. Menge der mit Benzsulphydroxamsäure bestimmten Aldehyde.

Probe	I _{iv}	I _{ue}	II _{iv}	II _{ue}	III _{iv}	III _{ue}	IV _{iv}	IV _{ue}	V
Aldehyd in 10 ⁻⁴ mol	71'4	6'6	19'8	13'5	91'0	20'0	0	0	0

Insgesamt wurden also $222'3 \cdot 10^{-4}$ mol Aldehyd gefunden.

2. Bestimmung der Aldehyde mit 1 mol. Hydroxylaminchlorhydratlösung.

Zu 10 cm³ 1 mol. $NH_2OH \cdot HCl$ wurde 1 cm³ Lösung III_{iv} gegeben, geschüttelt und mit $\frac{1}{10}$ norm. $NaOH$ in Gegenwart von Methylorange neutralisiert. Zur Erkennung des Umschlagspunktes (von rot auf orange, nicht gelb) ist unbedingt eine Vergleichslösung erforderlich. Es wurde für die gesamte Lösung III_{iv} gefunden $84'5 \cdot 10^{-4}$ mol Aldehyd, was mit den nach der colorimetrischen Methode gefundenen $91'0 \cdot 10^{-4}$ mol (Tabelle 6) genügend gut übereinstimmt.

3. Bestimmung der Aldehyde mit fuchsinschwefliger Säure (SCHIFFS Reagenz).

Bei dieser Bestimmung ist das Molverhältnis der fuchsinschwefligen Säure zu dem Aldehyd bemerkenswert: die erstere ist nämlich stets im Unterschuß anzuwenden.

Bei den Blindproben mit Form-, Acet- und Propionaldehyd wurden zu 5 cm³ SCHIFFS Reagenz¹⁾ ($= 3'71 \cdot 10^{-6}$ mol Fuchsin und $4'65 \cdot 10^{-4}$ mol SO_2) jeweils 10 cm³ wässrige Aldehydlösung gegeben mit einem Gehalt von $2'5 \cdot 10^{-6}$ bis $2'0 \cdot 10^{-3}$ mol Aldehyd. Nach 10 Minuten wurden die Lösungen mit Wasser auf 100 cm³ (die verdünnten Lösungen auf 50 cm³) aufgefüllt und nach weiteren 20 Minuten colorimetriert. Beim Vergleich der Farbintensitäten von je zwei Lösungen, deren Aldehydkonzentrationen sich etwa um den Faktor 2 unterschieden, ergab sich, daß nur in einem relativ engen Bereich eine Proportionalität zwischen den Farbintensitäten und den Konzentrationen vorhanden war. Um dies zu veranschaulichen, wurde in einem relativen Maßstab der Extinktionskoeffizient gegen die eingesetzte Aldehydmenge C_n (bzw. gegen das Molverhältnis Aldehyd: Fuchsin) aufgetragen (vgl. Abb. 4). Als Ordinate wurde der Quotient

$$\frac{\epsilon_n}{\epsilon_{\text{Max}}} = \frac{C_{\text{Max}} \cdot l_{\text{Max}}}{C_n \cdot l_n}$$

benutzt, der außer den eingesetzten Aldehydmengen

¹⁾ Nach E. MERCK, Prüfung der Reagenzien auf Reinheit, 5. Aufl. 1939, S. 674, sind in 1000 cm³ Lösung 0'25 g $= 7'42 \cdot 10^{-4}$ mol Fuchsin enthalten und nach eigener Bestimmung mit Jodlösung $9'3 \cdot 10^{-2}$ mol $SO_2 +$ Sulfinsäure.

C_n auch noch die für gleiche Extinktion notwendigen Schichtdicken l_n enthält; der Index n entspricht der laufenden, durch den Abszissenabschnitt wiedergegebenen Aldehydmenge; der Index Max bezieht sich auf das Maximum der Extinktionskurve, in welchem Proportionalität zwischen Farbintensität und Aldehydmenge besteht (Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes). Dieser Bereich, in welchem man von einer eigentlichen Eichkurve unabhängig ist, eignet sich besonders für genaue Messungen. Er liegt für Propion-, Acet- und Formaldehyd

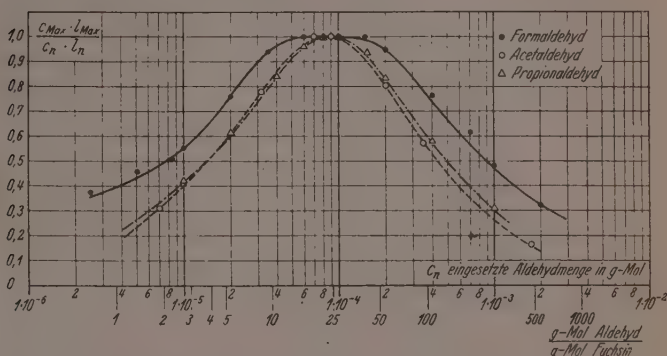
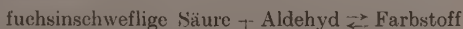


Abb. 4. Relative Extinktion $\frac{\epsilon_n}{\epsilon_{\text{Max}}} = \frac{C_{\text{Max}} \cdot l_{\text{Max}}}{C_n \cdot l_n}$ von Farbstofflösungen aus 5 cm^3 SCHIFFS Reagenz + 10 cm^3 Aldehydlösung, die nach dem Zusammengeben nach 10 Minuten auf 100 cm^3 aufgefüllt und nach weiteren 20 Minuten colorimetriert wurden.

bei den eingesetzten Fuchsinmengen um $0.9 \cdot 10^{-4}$ mol Aldehyd (Molverhältnis Aldehyd:Fuchsin $\approx 25:1$) und ist für Formaldehyd etwas breiter als für Acet- und Propionaldehyd.

Daß sich die Aldehyde mit einem Unterschuß an fuchsin-schwefliger Säure quantitativ colorimetrieren lassen, beruht wohl darauf, daß das Gleichgewicht



stets weitgehend nach der linken Seite hin verschoben ist, so daß nur ein Bruchteil der eingesetzten fuchsin-schwefligen Säure in Farbstoff umgewandelt wird.

Bei der eigentlichen Analyse sollten zunächst die früheren Zahlenwerte der Tabelle 6 kontrolliert werden: je 0.1 cm^3 der Lösungen I_{iv} bis IV_{ae} wurden mit 5 cm^3 SCHIFFS Reagenz versetzt und mit 10 cm^3 Wasser verdünnt. Vergleiche mit entsprechenden, frisch hergestellten Lösungen aus Form-, Acet- und Propionaldehyd, bei welchen die der Tabelle 6 entnommenen Aldehydmengen eingesetzt waren, ergaben, daß die in Tabelle 6 angegebenen Aldehydmengen stimmten.

Zur Entscheidung der Frage, ob der gefundene Aldehyd Formaldehyd oder ein höherer Aldehyd ist, wurden die Färbungen untersucht, die aus Aldehyd und SCHIFFS Reagenz bei Anwesenheit von HCl entstehen¹⁾. Es wurde zunächst festgestellt, daß die aus $0.3 \cdot 10^{-4}$ mol Formaldehyd in $5 \text{ cm}^3 H_2O$, 5 cm^3 SCHIFFS Reagenz und 2 cm^3 konzentrierter HCl entstandene Blaufärbung einige Zeit beständig ist. Die Colorimetrierung erfolgt nach 15 Minuten, da die blauen Lösungen zum Teil nach weiterem Stehen allmählich wieder die normale Aldehyd-SCHIFFS-Reagenz-Farbe annehmen.

Es wurde nun von den zu untersuchenden Lösungen I_{iv} bis III_{iv} (nach Tabelle 6) jeweils soviel eingesetzt, daß sämtliche Ansätze $0.3 \cdot 10^{-4}$ mol Aldehyd enthielten. Eine Versuchsreihe wurde ohne HCl -Zusatz, die andere mit HCl -Zusatz gemacht. In der Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Colorimetrierung eingetragen, die Vergleichslösungen enthielten $0.3 \cdot 10^{-4}$ mol Formaldehyd.

Tabelle 7. Relative Farbintensitäten von Lösungen aus SCHIFFS Reagenz und Analysenlösungen mit und ohne HCl -Zusatz.

Probe	I_{iv}	I_{ae}	II_{iv}	II_{ae}	III_{iv}	III_{iv}
Ohne HCl	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Mit HCl	1.0	0.5	1.0	0.1	0.4	0

Daß mit SCHIFFS Reagenz ohne HCl -Zusatz hier immer die vollen Farbtiefen erhalten wurden, bestätigt nochmals die Richtigkeit der früheren Aldehydbestimmung (Tabelle 6).

In den Proben I_{iv} und II_{iv} wurde auch mit HCl -Zusatz die volle Farbtiefe gefunden, d. h. also, daß der hier vorliegende Aldehyd nur Formaldehyd ist. In den Proben I_{ae} , II_{ae} und III_{iv} liegt jedoch nur noch ein Teil des gefundenen Aldehyds als Formaldehyd vor, während

¹⁾ Formaldehyd ergibt bekanntlich bei Anwesenheit von HCl mit SCHIFFS Reagenz Blaufärbung, während bei den anderen aliphatischen Aldehyden eine solche ausbleibt.

der in III_{ac} gefundene Aldehyd sogar frei von Formaldehyd ist. Aus den Tabellen 6 und 7 ergibt sich nun folgende Aufteilung der gefundenen Aldehyde in Formaldehyd und höhere Aldehyde:

Tabelle 8. Aufteilung der gefundenen Aldehyde in Formaldehyd und höhere Aldehyde.

Probe	Gesamte Aldehydmenge in 10^{-4} mol		Formaldehyd in 10^{-4} mol		Höhere Aldehyde in 10^{-4} mol	
I_{st}	71.4	78.0	71.4	74.7	0	3.3
I_{tr}	6.6		3.3		3.3	
II_{st}	19.8	33.3	19.8	21.2	0	12.1
II_{tr}	13.5		1.4		12.1	
III_{st}	91.0	111.0	36.4	36.4	54.6	74.6
III_{ac}	20.0		0		20.0	
Summe	222.3		132.3		90.0	

Insgesamt wurden also gefunden: $132.3 \cdot 10^{-4}$ mol Formaldehyd und $90.0 \cdot 10^{-4}$ mol höhere Aldehyde.

Wie bei den Säuren besteht auch hier die Möglichkeit, auf Grund der Verteilungskoeffizienten der Aldehyde zwischen Wasser und Äther weitere Rückschlüsse über die Art der Aldehyde zu ziehen.

Die Verteilungsverhältnisse der Aldehyde zwischen Wasser und Äther wurden auf folgende Weise bestimmt. Der Aldehyd wurde mit 25 cm^3 Wasser und 25 cm^3 Äther einige Minuten geschüttelt. Dann wurden die wässrige und ätherische Schicht getrennt und Teile der Lösungen mit SCHIFFS Reagenz versetzt und colorimetriert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9. Verteilungskoeffizienten aliphatischer Aldehyde.
g-Äquivalente je Liter im Wasser (W) und im Äther (\bar{A}).

	W	\bar{A}	$\frac{W}{\bar{A}}$	% Aldehyd im Wasser	% Aldehyd im Äther
Formaldehyd	0.57	0.03	19.0 ¹⁾	95	5
Acetaldehyd	0.262	0.0943	2.78	73.5	26.5
Propionaldehyd . .	0.197	0.359	0.55	35.5	64.5
n-Butyraldehyd . .	0.045	0.409	0.11	9.9	90.1
Onantaldehyd . . .	0.00115	0.288	0.004	0.4	99.6

¹⁾ Im LANDOLT-BÖRNSTEIN findet sich für Formaldehyd bei $W=0.0582$ und $\bar{A}=0.0063$ ein W/\bar{A} -Wert von 9.2. Trotz Wiederholung des Versuches wurde derselbe Wert von 19.0 gefunden. Aus Tabelle 8 würde sich bei der Verteilung

Unter Berücksichtigung dieser Verteilungskoeffizienten kann man aus Tabelle 8 schließen:

1. In der Falle I sind höhere Aldehyde nur im Ätheranteil (I_{ae}) vorhanden. Diese Aldehyde sind also nur äther-löslich, und es muß sich daher um höhere Aldehyde als Propionaldehyd handeln.

2. Für Falle II gilt das unter 1 Gesagte. Der obige Schluß erscheint noch mehr gerechtfertigt, da der Gehalt an höheren Aldehyden hier größer ist und nicht wesentlich kleiner als der an Formaldehyd. Wäre der gefundene Aldehyd Butyraldehyd, so hätte davon 10% oder etwa $1.2 \cdot 10^{-4}$ mol im Wasser sein müssen, die sicher noch nachweisbar gewesen wären. Die hier gefundenen Aldehyde müssen also mehr als 4 Kohlenstoffatome enthalten.

3. In Falle III sind die außer Formaldehyd gefundenen Aldehyde sowohl im Wasser als auch im Äther gelöst. Der Verteilungskoeffizient entspricht mit $54.6:20 = 2.73$ sehr gut dem des Acetaldehyds (Tabelle 9: $W/\bar{A} = 2.78$)¹⁾. Der hier gefundene Aldehyd ist also Acetaldehyd. Es kann sich um keine Mischung aus nur äther- und nur wasserlöslichem Aldehyd handeln, da allein Formaldehyd praktisch nur wasserlöslich ist.

Diese so gefundene Aufteilung der Aldehyde (vgl. Tabelle 11) stimmt auch gut mit der Reihenfolge der Dampfdrucke überein, nach welchen sich in den ersten noch wärmeren Kühlfällen hauptsächlich die schwereren Aldehyde ausscheiden müßten, in den späteren kälteren Kühlfällen hauptsächlich die leichteren Aldehyde. Daß sich der Formaldehyd dieser Erwartung nicht fügt, beruht auf seiner großen Löslichkeit in dem schon in den ersten Fällen ausgeschiedenen Wasser und auf seinem geringen Partialdruck über seinen wässrigen Lösungen.

Die insgesamt gefundenen $222.3 \cdot 10^{-4}$ mol Aldehyd setzen sich also folgendermaßen zusammen:

zwischen I_{ac} und I_{ae} und II_{ac} und II_{ae} etwa derselbe Wert ergeben. Es ist bekannt, daß Formalinlösungen zuweilen nicht unbeträchtliche Mengen Methanol enthalten, die den Partialdruck des CH_2O über der wässrigen Lösung erhöhen. Hierdurch wäre die geringere Löslichkeit des CH_2O in alkoholhaltigem Wasser verständlich und damit der niedrigere W/\bar{A} -Wert.

¹⁾ Es sei hier betont, daß die Verteilungskoeffizienten (Tabelle 9) erst bestimmt wurden, als die Zahlenwerte der Analyse bereits festlagen. Es spricht also nur für die Methode, wenn an dieser Stelle wie auch für Formaldehyd in Tabelle 8 (siehe dazu Fußnote 1, S. 171) die Verteilungskoeffizienten so gut übereinstimmen.

Tabelle 10. Gefundene Menge der verschiedenen Aldehyde.

	Insgesamt gefundene Aldehydmenge		Partialdruck des gefundenen Aldehyds in 206 l Gas
	in mol	in cm ³ NPT	
Formaldehyd	$132.3 \cdot 10^{-4}$	296.5	$1.44 \cdot 10^{-3}$ Atm. = 1.10 mm Hg
Acetaldehyd	$74.6 \cdot 10^{-4}$	167.0	$0.81 \cdot 10^{-3}$ „ = 0.61 „ Hg
Höhere Aldehyde $C > 4$	$15.4 \cdot 10^{-4}$	34.5	$0.17 \cdot 10^{-3}$ „ = 0.13 „ Hg
Summe der Aldehyde .	$222.3 \cdot 10^{-4}$	498.0	$2.42 \cdot 10^{-3}$ Atm. = 1.84 mm Hg

e) Versuche zum Nachweis von Alkoholen.

Als empfindlicher Alkoholnachweis wurde die Xanthogenatmethode¹⁾ benutzt. Da bei Anwesenheit von Aldehyden die Reaktion vollständig gestört ist, müssen sämtliche Aldehyde vorher entfernt werden. Dies wurde nach folgenden Methoden versucht:

1. Oxydation des Aldehyds mit FEHLINGScher Lösung. Destillation des Rückstandes nach Zusatz von CCl_4 .

2. Oxydation des Aldehyds mit alkalischer Jodlösung. Destillation wie bei 1.

3. Ausfällung des Aldehyds mit Dimedon in wässriger Lösung. Nach Abfiltrieren und Zusatz von Äther Destillation.

4. Destillation nach Zugabe von 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

Bei den Blindproben mit einem Einsatz von $1 \cdot 10^{-4}$ mol Methanol bzw. Äthanol in etwa 5 cm³ wässriger Lösung konnte in den CCl_4 - bzw. Ätherdestillaten noch Alkohol nachgewiesen werden. Bei Verwendung von Octylalkohol waren die Ergebnisse entsprechend.

Sämtliche Versuche, Alkohole in je 1 cm³ der Lösungen I_„ bis IV_„ nachzuweisen (nach Methode 1 bis 4), fielen negativ aus. Hieraus und aus den Blindversuchen ist zu schließen, daß in jeder der acht Fraktionen I_„ bis IV_„ weniger als $10 \cdot 10^{-4}$ mol Alkohol vorhanden waren. Um noch geringere Alkoholmengen nachzuweisen, muß die Methode verfeinert werden. Insgesamt waren also in den acht Fraktionen sicher weniger als $80 \cdot 10^{-4}$ mol Alkohol vorhanden.

f) Zusammenfassung der Analysenergebnisse.

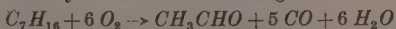
In der nachfolgenden Tabelle sind die in 206 l (≈ 9.19 mol) abgesaugtem Auspuffgas gefundenen Reaktionsprodukte zusammen-

¹⁾ Die auf Alkohol zu prüfende nach Möglichkeit ätherische Lösung wird mit einigen Tropfen CS_2 und gepulvertem KOH einige Minuten geschüttelt. Dann wird das KOH mit einigen Tropfen 1% iger wässriger Ammonmolybdatlösung aufgelöst und vorsichtig mit 2 norm. H_2SO_4 angesäuert. Die entstandene Rotfärbung läßt sich in Chloroform ausschütteln.

Bei dieser Betrachtung ist angenommen, daß der Formaldehyd schon primär in dem abgesaugten Auspuffgas vorhanden war und sich nicht erst nachträglich in der ersten Kühlfalle aus einem weniger flüchtigen und damit leichter kondensierbaren Zwischenprodukt gebildet hatte. Die letztere Möglichkeit wäre an sich ebenfalls denkbar, wir möchten sie aber doch für äußerst unwahrscheinlich halten aus drei Gründen: 1. stimmen die in der ersten, mit Eis gekühlten Falle zurückgehaltenen 56·5% Formaldehyd beim Hauptversuch sehr gut überein mit den etwa 57% beim Blindversuch, wo eine nachträgliche Formaldehydbildung ausgeschlossen war; 2. haben andere Autoren schon vor uns Formaldehyd bei Vorreaktionen nachgewiesen, sogar im Motorzylinder selbst durch das Absorptionsspektrum¹⁾; 3. ließ sich in der vorliegenden Arbeit ein leichter kondensierbares Zwischenprodukt, aus welchem der Formaldehyd hätte entstehen können, nicht in ausreichender Menge beobachten. Denn als solches Zwischenprodukt kämen wohl nur Peroxyde in Frage (vgl. auch Tabelle 13 auf S. 181). Da sie nicht gefunden wurden, hätten sie sich also praktisch zu 100% in der nach Möglichkeit immer auf tiefer Temperatur gehaltenen Kühlfalle zersetzt haben müssen. Das aber ist eben kaum vorstellbar. Natürlich wird man bei späteren Versuchen auf die eventuelle zeitliche Veränderung abgefangener Zwischenprodukte achten, aber dabei sind zu einwandfreien Beobachtungen doch noch erhebliche Verfeinerungen der Analysenmethode erforderlich.

Das letztere gilt auch für die Alkoholbestimmung: Die in der siebenten Zeile von Tabelle 11 angegebenen Werte sind nur als oberste Grenzwerte zu betrachten, die in Wirklichkeit aber erheblich (eventuell um mehrere Zehnerpotenzen) unterschritten sein könnten.

Die in der letzten Zeile von Tabelle 11 angeführten Wassermengen setzen sich zusammen aus dem ursprünglich in der Ansaugluft enthaltenen Wasser und dem durch die Vorreaktionen gebildeten. In 206 l Ansaugluft wären bei 15° C und 64% relativer Feuchte $12 \cdot 788 \cdot 206 \cdot 0 \cdot 64 = 989 \cdot 10^{-4}$ mol H_2O und 1·78 g H_2O enthalten. Wären die $760 \cdot 22 \cdot 414 = 74 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$ mol Acetaldehyd nach der Gleichung



in denen sich einige Kubikzentimeter Wasser befanden, und durch eine Waschflasche mit SCHIFFS Reagenz. Die in den drei Fällen gefundenen CH_2O -Mengen verhielten sich etwa wie 4:2:1, so daß etwa $\frac{4}{7} \approx 57\%$ in der ersten Falle zurückgehalten wurden, wie es im Hauptversuch ebenfalls gefunden wurde.

¹⁾ Vgl. Fußnote 2 auf S. 176.

entstanden, so hätten sich dabei allein schon $6 \cdot 74 \cdot 6 \cdot 10^{-4} = 448 \cdot 10^{-4}$ mol $H_2O = 0.806$ g H_2O bilden müssen (vgl. dazu Diskussion der Wasserbilanz S. 180).

Von der Bestimmung des Kohlenoxydgehaltes der Abgase wurde aus folgenden Gründen abgesehen:

In der abgesaugten Gasmenge (9.19 mol) konnte auf Grund der gemessenen Temperaturerhöhung und der daraus errechenbaren Reaktionswärme höchstens $6 \cdot 10^{-2}$ mol CO erwartet werden (vgl. die Diskussion, insbesondere die Gleichungen (1) bis (5) auf S. 177/178). Dies entspräche also höchstens einem Gehalt von 0.6% CO im Abgas. Ein so geringer CO -Gehalt hätte in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen und vielleicht auch Wasserstoff ermittelt werden müssen. Dazu reicht aber die übliche Orsat- oder Verbrennungsanalyse nicht aus, sondern es hätte einer entsprechenden Hochvakuumanalysenapparatur bedurft. Mit einer solchen haben wir auch schon Vorversuche gemacht. Dabei stellte sich aber heraus, daß umfangreichere Blindversuche nötig sind, wenn die Messungen einwandfrei sein sollen. Solche Blindversuche lagen aber noch nicht vor.

IV. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die vorliegende Analyse ist mit den Ergebnissen anderer Autoren im Einklang. Stets wurden bei der langsamen, unvollständigen Oxidation Aldehyde gefunden, darunter in überwiegender Menge Formaldehyd. Der Säure- und Peroxydanteil ist im allgemeinen wesentlich kleiner. Eine gute Übersicht über die gesamte Literatur gibt das Buch von W. JOST¹⁾. Beim laufenden Motor konnten sowohl RASSWEILER und WITHROW²⁾ als auch EGERTON, SMITH, ÜBBELOHDE³⁾ in dem noch Unverbrautten kurz vor Durchgang der Flamme beträchtliche Formaldehydmengen nachweisen. Die ersteren Autoren beobachteten das Absorptionsspektrum, die letzteren saugten zu bestimmten Zeitpunkten Gasproben ab und analysierten sie. Das Spektrum der kalten Flammen wird nach den Untersuchungen von H. J. EMELÉUS von V. KONDRATJEW und von A. R. ÜBBELOHDE heute

¹⁾ W. JOST, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Berlin 1939, insbesondere die S. 416 bis 490 sowie 529 bis 538. ²⁾ G. M. RASSWEILER und LL. WITHROW, Ind. Engng. Chem. (Ind. Ed.) **25** (1933) 923 bis 931, 1359 bis 1366.

³⁾ A. EGERTON, F. LL. SMITH und A. R. ÜBBELOHDE, Philos. Trans. Roy. Soc. London **234** (1934/35) 433 bis 521.

allgemein dem Formaldehyd zugeschrieben¹⁾. Das Hauptreaktionsprodukt der Kaltflammenverbrennung ist nach PRETTRE Acetaldehyd²⁾. Kalte Flammen wurden auch von PELETIER und Mitarbeitern im Motor beobachtet³⁾.

Die vorliegende Analyse geht qualitativ über bisher Bekanntes kaum hinaus. Sie läßt sich aber doch in besonderer Weise reaktionskinetisch auswerten, weil einerseits bei diesem Versuch die Reaktionswärme bestimmt wurde durch Messung der Temperaturerhöhung zwischen Ansaug- und Auspuffgas und weil andererseits eine quantitative Wasserbilanz möglich ist. Diese beiden, voneinander unabhängigen Umstände führen uns zu dem Schluß, daß der Formaldehyd auf einem grundsätzlich anderen Wege entstanden sein dürfte wie die höheren Aldehyde. Wir wollen diesen Schluß im einzelnen verfolgen und dabei alle diejenigen Punkte hervorheben, denen man bei späteren Versuchen sein besonderes Augenmerk widmen wird.

Das Brennstoff—Luft-Gemisch hatte sich unter dem Einfluß der Vorreaktionen um 60° C erwärmt. Da sich dabei die mittlere Molwärme kaum geändert haben dürfte, beträgt die in der abgesaugten Gasmenge frei gewordene Reaktionswärme unkorrigiert

$$Q_{\text{unk.}} = \Delta T [\text{mol Luft} \cdot C p_{\text{Luft}} + \text{mol Benzin} \cdot C p_{\text{Benzin}}]$$

$$Q_{\text{unk.}} = 60 [9 \cdot 19 \cdot 7 \cdot 1 + 0 \cdot 158 \cdot 45 \cdot 1] = 4340 \text{ cal.} \quad (1)$$

Die wirklich frei gewordene Reaktionswärme wird allerdings noch etwas größer sein, weil das verdichtete heiße Gas sicher Wärme an die kälteren Zylinderwände abgegeben hat. Betrüge dieser Wärmeverlust etwa 10% (Annahme 1), so wäre als wirkliche Reaktionswärme $Q_{\text{kor.}} = 4800 \pm 800 \text{ cal}$ anzusetzen. Dazu müßten aber etwa $\frac{4800 \pm 800}{80 \cdot 10^3} = (600 \pm 100) \cdot 10^{-4} \text{ mol } O_2$ umgesetzt worden sein, vorausgesetzt, daß sich wärmeverbrauchende Reaktionen im Zylinder nur in vernachlässigbarem Maße abgespielt haben (Annahme 2, vgl. die Abschätzung weiter unten); denn nach Tabelle 12 ist im Vorreaktionsgebiet die je g-Mol O_2 frei werdende Reaktionswärme etwa 80 kcal:

¹⁾ H. J. EMELÉUS, J. chem. Soc. London 1926, 2948; 1929, 1733. V. KONDRATJEW, Z. Physik 63 (1930) 322. A. R. UBBELOHDE, Proc. Roy. Soc. London (A) 152 (1935) 354, 378. Vgl. auch JOST, loc. cit., S. 232. ²⁾ M. PRETTRE, Ann. Off. nat. Comb. liquides 6 (1931) 7, 269, 533; 7 (1932) 699; 11 (1936) 669. Bull. Soc. chim. France (4) 51 (1932) 1132 bis 1147. Vgl. auch JOST, loc. cit., S. 434. ³⁾ L. A. PELETIER, S. G. VAN HOOOSTRATEN, J. SMITTENBERG und P. L. KOQYMAN, Chaleur et Ind. 20 (1939) 120 bis 125.

Tabelle 12. Brutto-Oxydationsreaktionen im Vorreaktionsgebiet (Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte gasförmig).

CH_4	+	$O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$	+ 68 kcal
C_2H_6	+	$O_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O$	+ 78 „
C_3H_8	+	$O_2 \rightarrow C_2H_5CHO + H_2O$	+ 78 „
C_2H_6	+	$\frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$	+ 150 „
CH_3CHO	+	$O_2 \rightarrow CH_2O + CO + H_2O$	+ 72 „
$\frac{1}{2} C_3H_8$	+	$O_2 \rightarrow \frac{1}{2} CH_3CHO + \frac{1}{2} CO + H_2O$	+ 79 „
$CH_3-CH=CH_2$	+	$O_2 \rightarrow CH_3CHO + CH_2O$	+ 76 „
$2 CH_4$	+	$O_2 \rightarrow 2 CH_3OH$	+ 60 „
$2 C_2H_6$	+	$O_2 \rightarrow 2 C_2H_5OH$	+ 72 „
$2 C_3H_8$	+	$O_2 \rightarrow 2 C_3H_7OH$	+ 75 „
CH_3CHO	+	$O_2 \rightarrow CH_3OH + CO_2$	+ 102 „
$\frac{2}{3n} C_nH_{2n}$	+	$O_2 \rightarrow \frac{2}{3} CO_2 + \frac{2}{3} H_2O$	+ 100 „
$\frac{1}{n} C_nH_{2n}$	+	$O_2 \rightarrow CO + H_2O$	+ 80 „

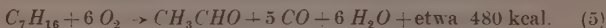
Die höheren Aldehyde sind wahrscheinlich durch schrittweisen Abbau des Ausgangsbrennstoffes entstanden nach dem Brutto-reaktionsschema¹⁾:



mit der Nebenreaktion



Der gefundene Acetaldehyd wäre also entstanden nach (Annahme 3):



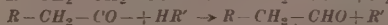
Demnach würden zur CH_3CHO -Bildung gemäß Tabelle 12 an Sauerstoff verbraucht:

$$6 \cdot 74.6 \cdot 10^{-4} \approx 448 \cdot 10^{-4} \text{ mol } O_2.$$

Für die Bildung der anderen gefundenen Reaktionsprodukte (hauptsächlich Formaldehyd und Säuren) würden also nur noch

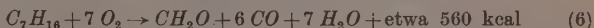
¹⁾ J. C. POPE, F. J. DYKSTRA und G. EDGAR, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 1875 bis 1889.

Die zu ihrem Bruttoschema gehörenden Radikalketten sind vermutlich:



Vgl. z. B. W. JOST, loc. cit., S. 485.

$[(600 \pm 100) - 448] \cdot 10^{-4} = [152 \pm 100] \cdot 10^{-4}$ mol O_2 verfügbar sein. Das aber ist viel zu wenig für eine Formaldehydbildung durch schrittweisen Abbau der Kohlenwasserstoffkette gemäß der Gleichung (2) und (3); denn hierbei hätten nach Tabelle 12 sowie



mindestens $132.3 \cdot 10^{-4} \cdot 7 \approx 926 \cdot 10^{-4}$ mol O_2 verbraucht werden müssen. Die bei der Formaldehydbildung nach Gleichung (6) gebildete Wärme wäre mit $132.3 \cdot 10^{-4} \cdot 560 \cdot 10^3 \text{ cal} = 7410 \text{ cal}$ fast doppelt so groß wie die gesamte aus der Temperaturerhöhung errechnete Wärme.

Unsere Abschätzung des O_2 -Umsatzes kann auch durch die bestehende Unsicherheit in der obigen Annahme 2 nicht merklich beeinträchtigt sein, denn als endotherme Reaktionen kommen in Frage:



Die endothermen Wärmetönungen dieser Reaktionen sind aber um mehr als eine Zehnerpotenz kleiner als die exothermen Wärmetönungen der Bruttoreaktionen (5) und (6).

An H_2 und Olefin hätte also schon etwa das 30fache der gefundenen Formaldehydmenge gebildet werden müssen, wenn diese nach Gleichung (6) entstanden sein sollte. Solch große H_2 - bzw. Olefinmengen sind aber bisher noch nie bei Vorreaktionen beobachtet worden.

Wir möchten also schließen: Wenn sich der gefundene Acetaldehyd nach dem von POPE, DYKSTRA und EDGAR angegebenen Bruttoschema¹⁾ gebildet hat, nämlich durch schrittweisen oxydativen Abbau der Kohlenwasserstoff-

¹⁾ Eine andere Bildungsmöglichkeit des Acetaldehyds bestünde in dem oxydativen Zerreißen einer $\beta-C-C$ -Bindung, die allerdings unseres Wissens bisher bei der Kohlenwasserstoffverbrennung noch nicht diskutiert wurde. Ein Abbau nach der Gleichung $R-CH_2-CH_2- + O_2 \rightarrow RO- + CH_3-CHO$ würde jedoch kein CO liefern, das bei Vorreaktionen immer gefunden wurde.

kette, so kann der größte Teil des gefundenen Formaldehyds nicht auf dem gleichen Wege entstanden sein. Dies folgt aber nicht nur aus der obigen Wärme- bzw. Sauerstoffbilanz, sondern davon unabhängig auch aus der Menge des abgefangenen Wassers, die $1690 \cdot 10^{-4}$ mol = 3.04 g betrug (vgl. Tabelle 11). Sie stammt nach S. 175 einerseits aus der Ansaugluft (= 1.78 g), andererseits aus den Vorreaktionen, wobei für die Acetaldehydbildung allein schon 0.806 g anzusetzen wären. Bei der Bildung der anderen Reaktionsprodukte könnten also nur noch $3.04 - (1.78 + 0.806)$ g $H_2O = 0.454$ g H_2O = $252 \cdot 10^{-4}$ mol H_2O entstanden sein. Das dürfte etwa ausreichen für die gefundenen Säuren ($38.0 \cdot 10^{-4}$ mol) und höheren Aldehyde ($15.4 \cdot 10^{-4}$ mol), keineswegs aber mehr für den Formaldehyd ($132.3 \cdot 10^{-4}$ mol), wenn er durch schrittweisen Abbau der Kohlenwasserstoffkette nach Gleichung (6) gebildet wäre; denn in diesem Falle hätten noch weitere $132.3 \cdot 10^{-4} \cdot 7 = 926 \cdot 10^{-4}$ mol $H_2O = 1.67$ g H_2O gefunden werden müssen.

Dem Schluß von W. JOST¹⁾ „Es scheint, daß höhere Aldehyde, sofern sie auftreten, sehr schnell zu Formaldehyd abgebaut werden“, können wir daher nicht beipflichten. Das gleiche gilt bis zu einem gewissen Grade auch für die Ansicht der englischen Autoren, die sich allerdings wesentlich unklarer ausdrücken: A. R. UBBELOHDE²⁾ sagt: „On slow combustion the aldehydes burnt away, and generally gave rise to formaldehyde.“ Und in der Arbeit von A. EGERTON, F. LL. SMITH und A. R. UBBELOHDE³⁾ heißt es: „... higher aldehydes are present which are rapidly burnt, and only the formaldehyde survives.“ Dem entgegen steht allerdings der Befund von J. C. POPE, F. J. DYKSTRA und G. EDGAR⁴⁾, daß bei der langsamen Oxydation im heißen, stationär durchströmten Rohr die höheren Aldehyde schneller abgebaut werden als die niedrigeren, in Übereinstimmung mit unserem Ergebnis. Der schrittweise oxydative Abbau der höheren Aldehyde kommt offenbar beim Acetaldehyd zu einem gewissen Stillstand. Das wäre übrigens auch eine schöne Erklärung für den schon oben angeführten Befund von M. PRETTRE, daß bei kalten Flammen als Hauptreaktionsprodukt stets Acetaldehyd⁵⁾ gefunden wurde.

¹⁾ W. JOST, loc. cit., S. 534. ²⁾ A. R. UBBELOHDE, Proc. Roy. Soc. London (A) **152** (1935) 382. ³⁾ A. EGERTON, F. LL. SMITH und A. R. UBBELOHDE, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **234** (1934/35) 484. ⁴⁾ J. C. POPE, F. J. DYKSTRA und G. EDGAR, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 1875 bis 1889.

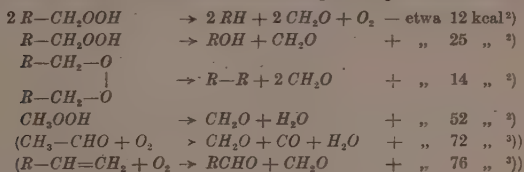
⁵⁾ M. PRETTRE, Bull. Soc. chim. France (4) **51** (1932) 1137.

Auf welchem Wege kann nun der Formaldehyd entstanden sein? Hier gibt es grundsätzlich drei Möglichkeiten, die in Tabelle 13 zusammengestellt sind:

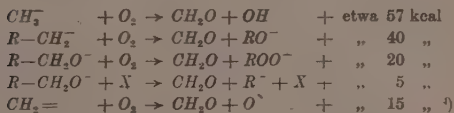
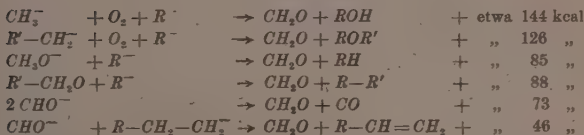
- I. durch die Reaktion von valenzchemisch nach außen abgesättigten Molekülen, die allerdings anderweitig labil sein müßten,
- II. durch Radikalketten,
- III. durch Radikalrekombination.

Tabelle 13. Bildungsmöglichkeiten für den Formaldehyd¹⁾.

I. Reaktionen valenzchemisch abgesättigter Moleküle:



II. Radikalketten.

III. Radikalrekombinationen³⁾.

¹⁾ Es wurden unter anderem die Bindungsenergien von E. C. BAUGHAN und M. POLANYI, *Nature* **1940**, 685 benutzt. Insbesondere

$C-OH \approx 86 \text{ kcal}$, $H+OH \rightarrow H_2O + 115 \text{ kcal}$.

²⁾ Eigene Schätzung der Wärmetönung nach den Versuchsdaten von E. C. STATHIS und A. C. EGERTON, *Trans. Faraday Soc.* **36** (1940) 606 sowie von E. J. HARRIS, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **173** (1939) 126 bis 145. ³⁾ Diese beiden Reaktionen sind nur der Vollständigkeit halber mit aufgenommen. Sie scheiden jedoch bei der Diskussion aus, da sie nur als Brutto- nicht aber als Elementarreaktionen anzusehen sind. ⁴⁾ R. G. W. NORRISH, *Proc. Roy. Soc. London* **150** (1935) 36 bis 57. ⁵⁾ R bzw. R' = Alkyl.

Hätte der Fall I allein vorgelegen, so müßten sich die Vorreaktionen in einem Stadium befunden haben, wo zwar noch keine Radikale vorhanden waren, wo aber doch schon durch direkte Vereinigung von Brennstoff und Sauerstoff labile Stoffe (wahrscheinlich Peroxyde, die hier als Primäroxyde bezeichnet seien) gebildet wurden, die beim Zerfall Formaldehyd lieferten. Allerdings dürfte in diesem Fall die beobachtete Menge des Formaldehyds nicht größer sein als die Menge der ursprünglich gebildeten Primäroxyde. Für sie läßt sich eine obere Grenze abschätzen, wenn man annimmt, daß jeder Zweierstoß zwischen einem Brennstoff- und einem Sauerstoffmolekül erfolgreich ist, sofern etwa eine Aktivierungsenergie von 40 kcal (in zwei quadratischen Energietermen) zur Verfügung steht. Da unter den Versuchsbedingungen im Motorzylinder ($T \approx 673^\circ \text{K}$, Verdichtung $\varepsilon=5$) jedes Brennstoffmolekül sekundlich etwa $2 \cdot 10^{10}$ mal mit Sauerstoffmolekülen zusammenstößt, so hätten sich aus ihm während der Verweilzeit von $5 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$ (siehe unter Motorbedingungen) an Primäroxyden bilden können:

$$5 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{10} \cdot e^{-\frac{40000}{1'986 \cdot 673}} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-13.0} = 1 \cdot 10^{-5}. \quad (13)$$

Für die 0.158 mol Brennstoff, die in der zur Analyse abgezogenen Gasmenge ursprünglich vorhanden waren, ergäbe das also nur $1.58 \cdot 10^{-6}$ mol Primäroxyd. Diese Menge ist wesentlich kleiner als die gefundene Formaldehydmenge ($132.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$), so daß unsere Vorreaktionen sicher schon in das Stadium der laufenden Reaktionsketten, die man als Radikalketten aufzufassen hat, eingetreten waren. Wäre der Start dieser Ketten nicht durch Bildung eines Primäroxyds erfolgt, sondern durch Spaltung einer C—C-Bindung im Kohlenwasserstoff mit einer Aktivierungswärme von 64.9 kcal , so hätte sich aus einem Brennstoffmolekül im Motorzylinder an Primärradikalen bilden können¹⁾:

$$5 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{14.7} \cdot e^{-\frac{64900}{1'986 \cdot 673}} = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{14.7} \cdot 10^{-21.1} \approx 4 \cdot 10^{-9}. \quad (14)$$

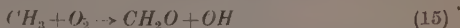
Aus den ursprünglichen 0.158 mol Brennstoff in der der Analyse zugeführten Gasmenge hätten also nur etwa $6.32 \cdot 10^{-10} \text{ mol}$ Primärradikale entstehen können, was noch wesentlich weniger ist als die oben abgeschätzten $1.58 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ Primäroxyd.

¹⁾ Vgl. W. Jost, loc. cit., S. 391. Es wurden die Daten für den thermischen Zerfall des *n*-Octans benutzt.

Nach den beiden Abschätzungen (13) und (14) erscheint der Kettenstart durch direkte Anlagerung einer O_2 -Molekel an ein Brennstoffmolekül mindestens ebenso wahrscheinlich wie durch Sprengung einer $C-C$ -Bindung im ursprünglichen Kohlenwasserstoff; denn das wesentlich höhere Ergebnis der Gleichung (13) gegenüber Gleichung (14) könnte durchaus hinreichen, daß durch thermischen Zerfall des Primäroxys ($-O-O$ -Bindung ≈ 55 kcal) sekundlich ebenso viele eventuell sogar noch mehr Radikale entstehen als durch direkten thermischen Zerfall des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes ($-C-C$ -Bindung \approx etwa 80 kcal).

Weder die abgeschätzte Menge der Primäroxide noch die der Primärradikale erreicht aber auch nur größenordnungsmäßig die gefundenen Formaldehydmengen. Sie sind also offensichtlich in den laufenden Radikalketten selbst gebildet worden. Dann aber kommen in erster Linie die in Tabelle 13 unter II aufgeführten Reaktionen in Frage; denn die unter III stehenden Radikalrekombinationen sind wesentlich seltener, weil jeweils nicht ein sondern zwei Radikale in Reaktion treten, wobei häufig sogar noch ein dritter Stoßpartner zur Abführung der Energie notwendig sein dürfte. Allerdings möchten wir vermuten, daß gerade gewisse Rekombinationsreaktionen der Gruppe III für das bei kalten Flammen beobachtete Formaldehydspektrum verantwortlich sind: denn dieses erstreckt sich bis etwa 2500 \AA^1 , was einer Anregungsenergie von etwa 114 kcal entspricht. Solche Energien werden aber in einem Reaktionsschritt nur bei einigen Radikalrekombinationen der Gruppe III frei, nicht dagegen bei den anderen Bildungsmöglichkeiten des Formaldehyds in Tabelle 13.

Die Hauptmenge des analytisch erfaßbaren Formaldehyds dürfte jedoch durch die Radikalreaktionen II der Tabelle 13 gebildet sein. Ob und inwieweit dabei einzelne Reaktionen eine besondere Rolle spielen, läßt sich heute noch nicht übersehen²⁾. Hätte sich der Formaldehyd allein nach der Reaktion



gebildet, so könnte man die mittlere Konzentration der CH_3 -Radikale im Motorzylinder aus der analytisch gefundenen CH_2O -Menge ab-

¹⁾ Vgl. W. Jost, loc. cit., S. 232. ²⁾ Die Reaktion $CH_2 + O_2 \rightarrow CH_2O + O$ kommt allerdings im Vorreaktionsgebiet kaum in Frage. Vgl. W. Jost, loc. cit., S. 480.

schätzen: J. R. BATES und R. SPENCE¹⁾ haben beim photochemischen CH_3J -Zerfall in Gegenwart von O_2 gefunden, daß bei 273° abs. die Reaktion (15) etwa 410 mal langsamer verläuft als die Réaktion



Würde die letztere Reaktion bei jedem Stoß verlaufen, was in Anbetracht der geringen Dissoziationswärme des J_2 von 35.4 kcal nicht unwahrscheinlich ist, so ergäbe sich für die Reaktion (15) aus $410 = e^{q/R \cdot 273}$ eine Aktivierungswärme

$$q = 3.26 \text{ kcal}, \quad (17)$$

so daß sich bei 673° K die Reaktion (15) bei jedem

$$10^{\frac{3.26 \cdot 10^3}{4.573 \cdot 673}} = 10^{1.08} \text{ ten} \quad (18)$$

Stoß abspielen würde. Da ein CH_3 -Radikal unter den Bedingungen im Motorzylinder sekundlich etwa 10^{10} mal von O_2 -Molekülen gestoßen wird, so gilt

$$\frac{d[CH_2O]}{dt} \approx k_{15}[O_2][CH_3] \approx 10^9 \cdot [CH_3]. \quad (19)$$

Aus der Analyse folgt

$$\frac{d[CH_2O]}{dt} \approx \frac{132.3 \cdot 10^{-4}}{(206 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{4}) \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 6.42 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \text{ sec}. \quad (20)$$

Damit ergäbe sich eine Radikalkonzentration

$$[CH_3] \approx 6.42 \cdot 10^{-14} \text{ mol/cm}^3, \quad (21)$$

bei einer Brennstoffkonzentration von

$$[\text{Brennstoff}] \approx \frac{0.158 \cdot 5}{(9.19 + 0.158) \cdot 22414} = \frac{0.0169 \cdot 5}{22414} = 3.76 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3, \quad (22)$$

woraus das Konzentrationsverhältnis

$$\frac{[CH_3]}{[\text{Brennstoff}]} \approx 2 \cdot 10^{-8} \quad (23)$$

folgen würde. Dieses Verhältnis wäre für laufende Radikalketten keineswegs ungewöhnlich. Natürlich könnte der Formaldehyd auch noch durch andere Reaktionsgleichungen der Gruppe II in Tabelle 13 gebildet sein. Wären ihre sämtlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von derselben Größenordnung wie die der Gleichung (15), so würde der Ausdruck (23) die relative Konzentration sämtlicher Alkyl- und Alkoxyradikale liefern.

Welche Radikale vorwiegend an der CH_2O -Bildung beteiligt sind, kann nur experimentell durch systematische Einzeluntersuchungen

¹⁾ J. R. BATES und R. SPENCE, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1689 bis 1704.

gefunden werden¹⁾. Die Arbeiten werden nicht ganz einfach sein. Das Endziel aber ist doch sehr verlockend: aus der leicht bestimmbaren Menge des gebildeten Formaldehyds auf die Konzentration gewisser Radikale im Reaktionsraum zu schließen. Die Methode wäre ein Gegenstück zur Parawasserstoffmethode, bei der man dem reagierenden Medium Parawasserstoff zusetzt und aus der Menge des in Orthowasserstoff umgewandelten Parawasserstoffes auf die Radikalkonzentration schließt nach der Gleichung

$$-\frac{d[H_2\text{-para}]}{dt} = k[H_2\text{-para}][\text{Radikal}]. \quad (24)$$

die ganz analog wie Gleichung (19) aufgebaut ist.

V. Zusammenfassung.

1. In einem fremd angetriebenen OTTO-Motor ohne elektrische Zündung wurde ein vorgewärmtes Benzin – Luft-Gemisch kurzzeitig komprimiert, die dabei entstandenen Reaktionsprodukte abgefangen und analysiert. Die frei gewordene Reaktionswärme konnte aus der Temperaturerhöhung zwischen Ansaug- und Auspuffgas ermittelt werden.

2. Im Auspuffgas wurden quantitativ bestimmt: Kohlendioxyd, Wasser, Säuren, Formaldehyd, Acetaldehyd und höhere Aldehyde. Die Peroxyde wurden jodometrisch abgeschätzt. Für die Alkohole konnte eine obere Grenze angegeben werden, die jedoch weit unterschritten sein kann. Die Aldehyde wurden bestimmt: titrimetrisch mit Hydroxylaminchlorhydrat, colorimetrisch mit Benzsulphydroxamsäure, Alkali und Ferrichlorid (ANGELI-RIMINI) und schließlich mit fuchsin-schweflicher Säure (SCHIFFS Reagenz). Höhere und niedrigere Aldehyde bzw. Säuren konnten durch die Verteilungskoeffizienten (die sämtlich neu bestimmt wurden) zwischen Wasser und Äther unterschieden werden. Da bei der Analyse solcher Vorreaktions-

¹⁾ In der späteren Arbeit von L. T. JONES und J. R. BATES (J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 2285, der eine Autor ist derselbe wie in Fußnote 1 auf S. 184!) über die photochemische Oxydation des Äthyljodids wird allerdings nicht die Bildung von C_2H_5O diskutiert, das nach unserer Tabelle 13 über die Reaktion $C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_5OO \rightarrow C_2H_5O + C_2H_5O$ hätte entstanden sein können. Leider wurde in der amerikanischen Arbeit die Kinetik offenbar nur auf Grund der zeitlichen Druckänderung verfolgt, denn Analysenangaben fehlen. Wir möchten daher die Bildungsmöglichkeit des Formaldehyds aus höheren Alkyldradikalen (eventuell über ein intermediäres Peroxydradikal) heute noch nicht ausschließen.

produkte beträchtliche Fehlerquellen bestehen, wurden auch Einzelheiten angegeben.

3. Sowohl aus der Wärmebilanz, die den Sauerstoffverbrauch liefert, als auch aus der Wasserbilanz kann geschlossen werden: Wenn die gefundenen Mengen Acetaldehyd (und höherer Aldehyde) nach dem heute allgemein angenommenen Bruttoschema von POPE, DYKSTRA und EDGAR gebildet wurden, nämlich durch schrittweisen oxydativen Abbau der Kohlenwasserstoffkette, so kann der gefundene Formaldehyd nicht auf dem gleichen Wege entstanden sein.

4. Es wird vermutet, daß der Abbau der Kohlenwasserstoffkette bei der Stufe des Acetaldehyds zu einem gewissen Stillstand kommt, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund von PRETTRE, daß Acetaldehyd stets Hauptprodukt der Kaltflammenverbrennung ist.

5. Es werden die verschiedenen Bildungsmöglichkeiten für Formaldehyd diskutiert und dabei wahrscheinlich gemacht, daß die Hauptmenge des abgefangenen Formaldehyds in Radikalketten entstanden ist. Möglicherweise wird man bei geeignetem Ausbau der Methode aus der analytisch erfaßbaren Formaldehydmenge auf die Konzentration der Alkyl- bzw. Alkoxyradikale im Reaktionsraum schließen können. Das Verfahren wäre ein gewisses Gegenstück zur Parawasserstoffmethode. Für den vorliegenden Versuch wird ganz roh das Molverhältnis $\frac{[CH_3]}{[\text{Brennstoff}]} \approx 2 \cdot 10^{-6}$ abgeschätzt.

6. Der das Kaltflammspektrum emittierende Formaldehyd dürfte allerdings aus energetischen Gründen nicht in Radikalketten, sondern durch Radikalrekombination entstanden sein, wobei die Mitwirkung eines O_2 -Moleküls sehr wahrscheinlich ist.

7. Beim Kettenstart der Vorreaktionen ist neben dem rein thermischen Zerfall des Kohlenwasserstoffmoleküls in Radikale als durchaus gleich wahrscheinlicher Vorgang auch der direkte Angriff des O_2 -Moleküls am Brennstoffmolekül in Betracht zu ziehen.

Braunschweig, Aus dem Institut für Motorenforschung
der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 135: Stickstoffkörper XXIII: Mononitroparaffine.

Von

Hildegard Wittek.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 5. 12. 41.)

Es werden mit großer Dispersion die RAMAN-Spektren von Nitromethan, -äthan, -*n*-propan, -*i*-propan, -*n*-butan aufgenommen und die Polarisationsverhältnisse für die letztgenannten 4 Spektren bestimmt. Die Spektren der erstgenannten 4 Substanzen werden analysiert und die Linien den Ketten- und *CH*-Schwingungen zugeordnet. Die für $R=CH_3$, C_2H_5 , $C(CH_3)_2$ beobachtete anscheinende Verdopplung der NO_2 -Valenzfrequenz um 1380 zeigt alle Merkmale einer FERMI-Resonanz und wird auf die zufällige Frequenzgleichheit einer symmetrischen *CH*-Deformationsschwingung mit der symmetrischen NO_2 -Valenzschwingung zurückgeführt.

Abgesehen vom niedersten Homologen wurden die Mononitroparaffine bisher verhältnismäßig wenig untersucht. Für $R \cdot NO_2$ mit $R=C_2H_5$, C_3H_7 (*n* und *i*), C_4H_9 (*n*, *i*, sek) und C_5H_{11} liegen Messungen aus dem hiesigen Institut vor¹⁾. Nur an Nitromethan wurde mehrfach beobachtet, von PENDL, REITZ und SABATHY²⁾ auch Polarisationsmessungen und von WELLS und WILSON³⁾ Ultrarotmessungen mitgeteilt. Zur Ergänzung und Sicherung der experimentellen Grundlagen für eine Diskussion der einschlägigen Verhältnisse wurden hier die Polarisationsverhältnisse in den RAMAN-Spektren von Nitroäthan, -*n*-propan, -*i*-propan, -*n*-butan bestimmt und für alle diese Körper sowie für Nitromethan das RAMAN-Spektrum mit großer Dispersion aufgenommen.

Experimentelles.

Sämtliche Nitroparaffine wurden nach der üblichen Methode (V. MEYER) aus Silbernitrit und dem entsprechenden Alkyljodid dargestellt. Zumischung von Seesand zu $AgNO_2$ wurde nur bei der Her-

¹⁾ A. DADIEU, F. JELE und K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien **140** (1931) 293. Mh. Chem. **58** (1931) 428. E. PENDL, A. W. REITZ und R. SABATHY, Proc. Indian Acad. Sci. **8** (1938) 508. ²⁾ E. PENDL, A. W. REITZ und R. SABATHY, Proc. Indian Acad. Sci. **8** (1938) 508. ³⁾ A. J. WELLS und E. B. WILSON, J. chem. Physics **9** (1941) 314.

stellung von Nitro-*i*-propan verwendet, bei den restlichen Substanzen nicht. Die Nitroverbindung wurde vom Nitrit durch mehrfache Fraktionierung getrennt und hierauf einige Male in der Kolonne destilliert.

1. Nitromethan. $H_3C \cdot NO_2$. Aufnahme mit großer Dispersion: Pl. A 78, m. F., $t=39$; A 79, o. F., $t=25$; $n=39$. Die von PENDL, REITZ und SABATHY¹⁾ angegebene Frequenz 1333 konnte nicht bestätigt werden. Neu gefunden wurde eine schwache Linie bei 1433 (00) und die Aufspaltung $3049 \text{ (sb)} = 3038 + 3062$. Zusammenziehen sämtlicher vorliegenden Messungen (PETRIKALN und HOCHBERG²⁾, GANESAN und VENKATESWARAN³⁾, DADIEU und KOHLRAUSCH⁴⁾, MÉDARD⁵⁾, PENDL, REITZ und SABATHY¹⁾, WITTEK) führt zu dem folgenden wahrscheinlichsten RAMAN-Spektrum, dem einerseits die subjektiv geschätzten relativen Intensitäten und die gemessenen q - und I -Werte, andererseits (in der zweiten Zeile) die Ultrarotfrequenzen (WELLS und WILSON⁶⁾) beigesetzt sind:

I R.-Sp.:	482 (8b; 0'89, 33);	609 (3b; d_p , 12);	656 (10b; 0'40, 64);	917 (12b; 0'07, 142);
II Ur.-Sp.:	476 (m);	599 (m);	647 (st);	921 (m);
I 1104 (3b; 0'74, 12);	—	1210 (00);	1312 (l_2 ; $d_p?$ 5);	1375 (7; 0'33, 89);
II 1097 (m);	1153 (s);	1205 (sst);	—	1384 (sst);
I 1402 (8; 0'41, 123);	1433 (00);	—	—	1562 (5sb; 0'81, 27);
II 1413 (s);	1449 (s);	1488 (s);	1520 (ss);	1582 (sst);
I 2967 (10sb; 0'09, 85);	3038 (1b) + 3062 (1b) (0'96, 28).			2772 (l_2);
II	← 2995 (mst). →			2800 (s);

2. Nitroäthan. $H_5C_2 \cdot NO_2$. Aufnahme mit großer Dispersion: Pl. A 71, m. F., $t=64$; A 72, o. F., $t=48$; $n=57$. Nach Zusammenziehen mit den an der Normal- und Polarisationsapparatur gemessenen Frequenzwerten ergab sich als gemitteltetes RAMAN-Spektrum:

$\Delta\nu = 295 \text{ (4sb)}; 362 \text{ (} l_2 \text{)}; 493 \text{ (6. sb)}; 614 \text{ (6b)}; 876 \text{ (15)}; 993 \text{ (6sb)};$
 $1100 \text{ (6)}; 1130 \text{ (0)}; 1264 \text{ (2. Bd)}; 1329 \text{ (4b)}; 1366 \text{ (13)}; 1394 \text{ (12)};$
 $1436 \text{ (6. sb)}; 1458 \text{ (3b)}; 1555 \text{ (6)}; 2904 \text{ (4)}; 2952 \text{ (14sb)}; 2974 \text{ (8)};$
 $3000 \text{ (3)}.$

¹⁾ E. PENDL, A. W. REITZ und R. SABATHY, Proc. Indian Acad. Sci. 8 (1938) 508.

²⁾ A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Z. physik. Chem. (B) 3 (1929) 217 und 405.

³⁾ A. S. GANESAN und S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics 4 (1929) 196.

⁴⁾ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. 55 (1930) 379.

⁵⁾ L. MÉDARD, J. Chim. physique 32 (1935) 136.

⁶⁾ A. J. WELLS und E. B. WILSON, J. chem. Physics 9 (1941) 314.

Die Ergebnisse der Polarisationsmessungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt; i_π und i_σ sind die im π - und σ -Spektrum geschätzten Intensitäten, $I = i_\pi + i_\sigma$ und $\rho = i_\sigma/i_\pi$ sind gemessene Werte. Die zur Mittelung der Einzelintensitäten nötige Angleichung erfolgte an Stelle $\Delta\nu = 876$.

Tabelle 1. Nitroäthan.

$\Delta\nu$	i_π	i_σ	Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. P. 558, $t = 48$		Pl. P. 563, $t = 72\frac{1}{2}$	
			ρ	I	ρ	I	ρ	I
295	4b	$1\frac{1}{2}$	0·56	19	0·57	22	0·54	15
493	8b	5b	0·58	32	0·67	35	0·48	29
614	8b	3b	0·38	24	0·39	27	0·36	21
876*	12	$3\frac{1}{2}$	0·09	63	0·09	63	0·09	63
993	$6\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	0·70	14	0·65	14	0·75	14
1101	10s	2v	0·19	20	0·17	20	0·21	20
1264	4	$3\frac{1}{2}$	1·00	10	1·14	10	0·85	10
1329	$2\frac{1}{2}$	00	p	—	p	—	p	—
1366	11	6	0·33	53	0·35	53	0·31	53
1394	10	6	0·40	46	0·41	45	0·38	46
1436	8sb	8sb	0·81	31	0·84	32	0·77	30
1458								
1555	8	8	0·85	21	0·84	22	0·85	20
2904	3	00	p	—	p	—	p	—
2952	10	—	0·13	62	p	—	0·13	62
2974	4	4	dp	—	dp	—	dp	—
3000								

3. Nitro-*n*-propan. $H_7C_3 \cdot NO_2$. Aufnahme mit großer Dispersion nur m. F. wegen Verfärbung: Pl. A 89, $t = 60$. Mehrere Linien, nämlich 490 (4b), 1274 (2), 1442 (5sb), 2956 (7sb) konnten als Doppel-
linien nachgewiesen werden. Nach Zusammenziehung aller Messungen:

$\Delta\nu = 285$ ($1\frac{1}{2}$), 346 (2b); 385 (00?); 477 (2); 506 (1); 607 (3b); 803 (1); 872 (6); 899 (6); 1038 (3); 1050 ($1\frac{1}{2}$); 1125 (2b); 1228 (1); 1268 (2); 1290 ($1\frac{1}{2}$); 1344 (1); 1382 (8b); 1436 (4sb); 1458 (3b); 1554 (4sb); 2884 (6); 2941 (5b); 2977 (5b).

Die Polarisationsmessungen enthält Tabelle 2.

4. Nitro-*i*-propan. $(H_3C)_2HC \cdot NO_2$. Aufnahmen mit großer Dispersion: Pl. A 83, m. F., $t = 72$; A 84, o. F., $t = 48$; $n = 67$. Das Spektrum zeigt schwache Verunreinigung durch das Nitrit an ($\Delta\nu = 1630$). Nach Zusammenziehung aller verfügbaren Messungen:

$\Delta\nu = 98$ (1?); 273 (1b); 312 (0, ?); 335 (2b); 353 ($1\frac{1}{2}$); 410 ($1\frac{1}{2}$); 460 (3); 525 (6); 561 (5); 624 (1b); 710 (1); 852 (10s); 886 (0); 903 (3b); 954 ($1\frac{1}{2}$); 1101 (7); 1140 (2); 1178 ($1\frac{1}{2}$); 1277 (5s); 1304 (2);

Tabelle 2. Nitro-*n*-propan.

			Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. P. 583, $t = 48$		Pl. P. 584, $t = 71\frac{1}{2}$	
$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
285	00	—	$p?$	—	—	—	—	—
346	1b	0	$p?$	—	—	—	—	—
477	$\frac{3}{2}$ sb	$\frac{1}{2}$ sb	0·63	11	p	9	0·63	12
506		$\frac{1}{2}$ b	0·48	13	p	11	0·48	14
607	2sb	00	p	—	p	—	—	—
803	$\frac{3}{2}$	00	p	20	p	20	p	20
872	6	1	0·29	27	0·29	27	0·29	26
899	6	1	0·57	11	0·60	11	0·53	11
1038*	3	0b	0·35	8	p	7	0·35	9
1125	3b	$\frac{1}{2}$	0·84	8	0·83	8	0·84	7
1228	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{4}$	0·47	11	—	—	0·47	11
1268	3b	—	$p?$	—	—	—	—	—
1290	1v	3b	0·29	39	0·30	40	0·28	38
1344	10b	4b	0·74	22	0·75	23	0·73	21
1382	5b	3 $\frac{1}{2}$	0·81	13	0·89	13	0·72	13
1436	4	—	[p]	—	[p]	—	[p]	—
1458	3	$\frac{1}{2}$ b	p	—	p	—	p	—
1554	5sb	—	—	—	—	—	—	—
2884								
2941								
2977								

Tabelle 3. Nitro-*i*-propan.

			Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. P. 572, $t = 65$		Pl. P. 571, $t = 47$	
$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
273	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	0·96	15	0·99	14	0·93	16
335	2sb	1sb	0·74	24	0·71	21	0·75	27
410	$\frac{1}{2}$	0	—	—	—	—	—	—
460	4	$\frac{1}{2}$	[p]	[11]	p	10	p	12
525	6	1	0·30	44	0·27	49	0·32	39
561	4	1	0·49	26	0·47	27	0·51	25
624	2	00	0·62	20	0·57	22	0·66	18
710	1—2	1	dp	8	dp	8	—	—
852*	10	0	0·08	74	0·06	74	0·10	74
903	2b	2b	0·75	21	0·73	18	0·77	25
954	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0·82	11	0·73	10	0·90	12
1101	6 $\frac{1}{2}$	1 $\frac{1}{2}$	0·32	22	0·28	21	0·39	23
1277	5	$\frac{1}{2}$	0·53	16	0·53	19	p	12
1304	1	1	[0·60] = dp	[18]	—	—	[0·60]	[dp]
1357	9	2	0·29	47	0·26	47	0·32	47
1399	3 $\frac{1}{2}$	2	[0·47]	[24]	[0·43]	[24]	[0·53]	[25]
1441	8b	8b	0·74	40	0·71	39	0·76	41
1453	6	6	0·84	16	0·78	15	0·91	18
1553	6	0	p	72	p	72	p	72
2924	7	6	0·63	67	0·69	68	0·57	66
2948								
2996								

1326 ($1/2$); 1357 (10); 1399 (5); 1441 (5b); 1453 (3b); 1553 (4sb); 2739 (1); 2798 (1); 2924 (8b); 2948 (12b); 2996 (10sb).

5. Nitro-*n*-butan. $H_9C_4 \cdot NO_2$. Aufnahme mit großer Dispersion nur m. F., Pl. A 94, $t=80$. Nach Zusammenziehung mit den Ergebnissen an der Normal- und Polarisationsapparatur:

$\Delta\nu=294$ ($1/2$); 310 ($1/2$); 370 ($1/2$); 430 (0); 480 (1); 612 (2b); 829 (3); 842 (5); 866 (3); 918 (7b); 957 (1); 1058 (3b); 1122 (3b); 1133 ($1/2$); 1211 (1b); 1249 (1); 1292 (1); 1308 (1); 1340 (0); 1372 ($1/2$); 1383 (8b); 1440 (7); 1457 (6b); 1557 (6b); 2876 (5b); 2917 (5); 2938 (5); 2969 (5).

Tabelle 4. Nitro-*n*-butan.

			Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. P. 543, $t=60$		Pl. P. 596, $t=70$	
$\Delta\nu$	i_π	i_σ	q	I	q	I	q	I
180	$1/4$	—	—	—	—	—	—	—
612	1	—	p	6	p	5	p	7
829	3	0	0.42	12	p	—	0.42	12
842	1	—	—	—	—	—	—	—
866								
918	6	00	0.20	16	p	14	0.20	18
957	$1/4$	—	—	—	—	—	—	—
1058*	3b	1	0.96	10	0.84	10	1.04	10
1122	3b	$1/8$	0.35	8	0.44	9	0.26	8
1211	1	$1/8$	1.07	8	1.11	7	1.03	8
1292	3	$2 1/8$	0.83	10	0.80	9	0.85	11
1308								
1383	8	3	0.37	27	0.39	25	0.35	29
1440	5	5	0.85	22	0.87	21	0.83	24
1457								
1557	4	$3 1/8$	0.80	11	0.90	11	0.69	12
2917	4	0	p	—	p	—	p	—
2938								
2969	4	0	p	—	p	—	p	—

Diskussion der Ergebnisse.

Es soll nun versucht werden, die Analyse der Spektren mindestens der niederen Homologen der Mononitroparaffine durch Vergleich mit bereits analysierten Paraffinderivaten soweit vorzutreiben, als dies derzeit möglich ist. Vor allem interessiert der Spektralbereich zwischen 750 und 1700 cm^{-1} , in welchem die Valenzfrequenzen der Kette von $R \cdot NO_2$ zu trennen sind vom Spektrum der CH -Deformationsfrequenzen.

1. Nitromethan. PENDL, REITZ und SABATHY¹⁾ haben bereits auf Grund von Symmetriebetrachtungen, Modellberechnungen und

¹⁾ E. PENDL, A. W. REITZ und R. SABATHY, Proc. Indian Acad. Sci. 8 (1938) 508.

Polarisationsmessungen die Zuordnung der Frequenzen zu den sechs Schwingungsformen der vieratomigen ebenen Kette $C \cdot NO_2$ (Punktgruppe C_{2v}) durchgeführt mit folgendem Ergebnis:

Knickschwingungen: $\Delta_s(NO_2)$; $\omega_s(C \cdot N)$; $\omega_s(NO_2)$; $\omega_{as}(NO_2)$
 482 (8b, dp); 609 (3b, dp); 656 (10b, p); 917 (12b, p); 1375 (7, p); 1562 (5sb, dp).

Zur Bezeichnung der Schwingungen als Deformations(Δ)- bzw. Valenz(ω)-Schwingungen der Gruppe NO_2 oder der Bindung $C \cdot N$ sei bemerkt, daß damit nur angedeutet sein soll, welche der Federkräfte bei der betreffenden Schwingung der ganzen Kette überwiegend beansprucht wird.

Die restlichen Frequenzen des Nitromethanspektrums müssen als CH -Frequenzen oder als Obertöne erklärbar sein. Um dies zu prüfen, wird ein Vergleich mit dem CH -Spektrum der bereits analysierten¹⁾ Methylderivate durchgeführt. Im Methylamin $H_3C \cdot NH_2$ hat die $H_3C \cdot N$ -Gruppe noch mit hinreichender Näherung die Symmetrie C_{3v} , und weist dementsprechend entartete (II)-Schwingungen auf, die bei Störung der Symmetrie, also in $H_3C \cdot NO_2$, aufspalten werden. Daher wird die folgende Zuordnung nahegelegt:

$H_3C \cdot NH_2$: 1174 (0, II); 1429 (0, I); 1466 (3b, II); 2876 (5b, I);
 $H_3C \cdot NO_2$: 1104 (3b), 1210 (00); 1402 (8, p); 1433 (00), 1488 (s, ur); 2967 (10b, p);
 $HC_2 \cdot NH_2$: 2947 (7, II).
 $H_3C \cdot NO_2$: 3038 (1b) + 3062 (1b) (dp).

In dieser Gegenüberstellung ist zweierlei auffällig: erstens die starke Intensitätserhöhung, die die $\delta_x(CH)$ -Frequenz um 1400, zweitens die starke Frequenzerhöhung, die die $\nu(CH)$ -Frequenzen beim Übergang vom Amin zum Nitrokörper erleiden. Auf die erstere Erscheinung wird weiter unten zurückgekommen werden. Was die zweite anbelangt, so sei daran erinnert, daß die CH -Valenzfrequenzen in $HC \cdot X$ stets um so mehr zunehmen, je stärker die $C \cdot X$ -Bindung den Charakter einer Mehrfachbindung annimmt. Dies kann man, wie KOHLRAUSCH und SKRABAL²⁾ gezeigt haben, am Gang der CH -Frequenzen der Methylengruppe in Cyclopentan \rightarrow Cyclobutan \rightarrow Cyclopropan \rightarrow Cycloäthan (Äthylen) verfolgen, oder bei den CH -Frequenzen der Methylgruppe etwa an folgenden Beispielen:

¹⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 36. ²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SKRABAL, Mh. Chem. 70 (1937) 44, 377.

$H_3C \cdot CH_3$:	2876 (10), 3939 (10), 2956 (5);
$H_3C \cdot CN$:	2942 (12), 2999 (4b);
$H_3C \cdot CO \cdot OH$:	2941 (10), 2992 (1), 3025 ($1/2$);
$H_3C \cdot NH_2$:	2876 (5b), 2948 (7).
$H_3C \cdot NC$:	2951 (6), 3002 (1).
$H_3C \cdot NO_2$:	3967 (10), 3038 (1), 3062 (1).

Da es in den Beispielen $H_3C \cdot CN$ oder allgemeiner in $X \cdot CN$ sichergestellt ist, daß der CX -Einfachbindung ein übernormal großer Wert der Federkraft zukommt, daß also ein Bindungsausgleich durch Mesomerie zwischen den Grenzformen $X-C \equiv N$ und $\bar{X}=C=\bar{N}$ eingetreten ist, so kann man mit einigem Recht auch bei Nitromethan folgern, daß die Erhöhung der CH -Valenzfrequenzen auf Mesomerie, somit auf einen gewissen Grad von Doppelbindungscharakter der $C \cdot N$ -Bindung schließen läßt. Dies ist unter anderem deshalb wesentlich, weil dadurch die freie Drehbarkeit um die $C \cdot N$ -Achse gehemmt wird.

Nach der obigen Zuordnung sind für 14 von den 15 Schwingungsformen des siebenatomigen $H_3C \cdot NO_2$ -Moleküles die Frequenzen bestimmt. Die letzte Form entspricht einer Verdrehung der Gruppen H_3C und NO_2 gegeneinander um die $C \cdot N$ -Achse. Bei gehemmter Drehbarkeit sollte ihr eine endliche Frequenz entsprechen, über deren vermutliche Höhe aber kaum etwas vorauszusagen ist.

Als nicht zugeordnet verbleiben die Frequenzen 1153 (s, ur), 1312 ($1/2$, dp?), 1520 (ss, ur), 2772 ($1/2$); davon lassen sich erklären: $1312 \sim 2 \cdot 656 = 1312$ (vorausgesetzt, daß es sich um eine nicht depolarisierte Linie handelt), $1520 \sim 917 + 609 = 1526$, $2772 \sim 1375 + 1402 = 2777$.

Die so erzielte vollständige Deutung des Nitromethanspektrums steht im wesentlichen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der von WELLS und WILSON¹⁾ auf anderem Wege durchgeführten Analyse. Sie wurde hier wiederholt, um am einfachsten Beispiel die Verwendbarkeit der auch im folgenden benutzten Methode der Zurückführung auf bereits analysierte Spektren darzutun in Fällen, die wegen ihrer Kompliziertheit rechnerisch nicht mehr verfolgt werden können.

2. Nitroäthan. Setzt man an die ebene Kette von Nitromethan — für die Ebenheit und Symmetrie C_{2v} spricht der Umstand, daß im RAMAN-Spektrum zwei depolarisierte Kettendeformationsfrequenzen auftreten — beim Übergang zum Nitroäthan die CH_3 -Gruppe gewinkelt derart an, daß die neue $C \cdot C$ -Bindung in die den Winkel ONO

¹⁾ A. J. WELLS und E. B. WILSON, J. chem. Physics 9 (1941) 314.

halbierende Symmetrieebene zu liegen kommt, dann hat die so entstandene Fünferkette die Symmetrie C_s . In Übereinstimmung mit der Beobachtung bleibt dann die $\omega_{as}(NO_2)$ -Frequenz 1555 auch jetzt noch depolarisiert, wenn auch umgekehrt diese Tatsache der Depolarisation kein sicherer Beweis für die Ebenheit einer längeren Kette ist. Das System kann wegen des Umstandes, daß (vgl. weiter oben) die $C \cdot N$ -Bindung ein wenig Doppelbindungscharakter angenommen hat, als im wesentlichen starr erwartet werden. Eine einfache Abzählung ergibt, daß im Gebiet der CH -Valenzfrequenzen 3 polarisierte und 2 depolarisierte Linien (beobachtet: 3 + 1), im Frequenzgebiet unter 1700 cm^{-1} 11 polarisierte und 8 depolarisierte (beobachtet: 9 + 4, dazu zwei mit nicht bestimmbarem ρ) Linien zu erwarten sind, falls keine zufälligen Entartungen vorkommen. Und zwar verteilen sich die tieferen Frequenzen in folgender Art auf Ketten- und CH -Spektrum:

polarisiert: $\omega_s(NO_2) + 2\omega(C \cdot C \cdot N) + \Delta(NO_2) + 2$ Knickschwingungen + 5 CH -Schwingungen.
 depolarisiert: $\omega_{as}(NO_2) + \text{Knick} + \text{Drillschwingung} + 5$ CH -Schwingungen.

Die Linien im Gebiet unter 600 können nur zur Kette gehören; ebenso die Linie $\omega_{as}(NO_2) = 1555$ und eine der Linien um 1400, wobei, soweit man hier überhaupt eine Zuordnung treffen darf, der ähnliche ρ -Wert für $\omega_s(NO_2) = 1366$ spricht. Auch die zwei, weiter oben mit $\omega(C \cdot C \cdot N)$ bezeichneten restlichen Valenzfrequenzen der Kette sind leicht in Analogie zu ähnlichen Fällen anzugeben; beim Übergang vom Methyl- zum Äthylderivat findet man etwa folgende Änderung im Kettenspektrum

X :	NH_2	NC	CN
$H_2C \cdot X$:	1037 (7)	928 (3)	918 (4)
$H_2C \cdot H_2C \cdot X$:	893 (7), 1047 (2);	829 (3); 1010 (2);	835 (4), 1003 (2);
X :	$CO \cdot OH$	NO_2	
$H_2C \cdot X$:	894 (8)	918 (5)	
$H_2C \cdot H_2C \cdot X$:	843 (6), 1006 (3);	876 (15), 993 (6b).	

Daher gehören zur Kette $C \cdot C \cdot NO_2$ die Frequenzen:

295 (4b, p); 362 ($1\frac{1}{2}$, ?); 493 (6b, p); 614 (6b, p); 876 (15, p); 993 (6b, p); 1366 (13, p); 1555 (6, dp).

Damit sind von den 4 Valenzfrequenzen der Kette alle, von den 5 Deformationsfrequenzen die drei polarisierten sicher und eine depolarisierte wahrscheinlich (der ρ -Wert von 362 konnte nicht bestimmt werden) identifiziert. Daß der Großteil der überbleibenden Frequenzen im Gebiet unter 1700 sich mehr oder weniger zwanglos zu CH -Deformations-

mationsschwingungen zuordnen läßt, sei durch ihr nahezu lagenkonstantes Auftreten in einer Anzahl — sie ließe sich noch sehr vermehren — von Äthylderivaten dargetan:

CH-Deformationsfrequenzen in $H_3C \cdot H_2C \cdot X$.

$X = C:N:$	1072 (3)	1261 (1), 1316 (1)	1429 (3), 1460 (3b).
$CO \cdot OH:$	1077 (5)	1254 (2)	1417 (4), 1464 (2b).
$CO \cdot Cl:$	1079 (4)	—	1403 (2), 1455 (2b).
$CO \cdot Br:$	1075 (3)	1250 (0)	1403 (1), 1458 ($\frac{1}{2}$).
$NO_2:$	1100 (6, p), 1130 (0)	1264 (2b, dp), 1329 (4b, p)	1394 (12, p), 1436 (3b) + 1458 (3b) (dp).
$NH_2:$	1085 (3)	1287 (2)	1374 (1), 1454 (6).
$N:C:$	1094 (2)	1284 ($\frac{1}{2}$)	1345 ($\frac{1}{2}$), 1447 (4b).

Wiederum sei auf die auffallende Intensitätserhöhung der Linie 1394 in Nitroäthan verwiesen.

3. Nitro-*i*-propan. Das Auftreten depolarisierter Linien im tiefen, den Kettendeformationschwingungen zugehörigen Frequenzgebiet spricht für das Vorhandensein einer Symmetrieebene, die offenbar die wieder als fast unverdrehbar anzusehende *CN*-Achse enthält und die Winkel $O \cdot N \cdot O$ und $C \cdot C \cdot C$ halbiert. Für die Kette sind somit zu erwarten

polarisiert: 3 Valenz- und 4 Deformationsfrequenzen

depolarisiert: 2 Valenz- und 2 Deformationsfrequenzen

sowie die Drillfrequenz.

Die Zuordnung wird erleichtert durch die eingehenden Untersuchungen von RADINGER und WITTEK¹⁾ bzw. WAGNER²⁾ an den Isopropylderivaten. Nach ihnen sind in diesen Derivaten als *CH*-Deformationsfrequenzen außer 1450 anzusehen:

CH-Deformationsfrequenzen in $(H_3C)_2HC \cdot X$.

$X = NO_2:$	903 (3b, 0·75); 954 ($\frac{1}{2}$, dp); 1178 (1); 1277 (5, 0·53);
$X = SH:$	892 (4b, 0·43); 955 ($\frac{1}{2}$); 1162 ($\frac{1}{2}$, p); 1255 (2b, p);
$X = Cl:$	884 (6, 0·68); 937 ($\frac{1}{2}$); 1161 ($\frac{1}{2}$); 1256 (2, 0·69);
$X = Br:$	879 (6, 0·80); 946 (0); 1154 (3, 0·51); 1219 (5, 0·39);
$X = J:$	874 (6, 0·04); — 1146 (5, 0·34); 1299 (7, 0·66);
$X = NO_2:$	1304 (2) + 1326 ($\frac{1}{2}$); 1399 (5).
$X = SH:$	1314 (1b); 1389 ($\frac{1}{2}$).
$X = Cl:$	1337 (1); 1388 ($\frac{1}{2}$).
$X = Br:$	1325 (1); 1380 (1).
$X = J:$	1313 (0); 1373 (1).

¹⁾ G. RADINGER und H. WITTEK, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 329.

²⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 341.

Zum drittenmal fällt die CH -Frequenz 1399 im Nitroderivat wegen ihrer hohen Intensität aus der Reihe.

Somit verbleiben als Valenzen der Kette:

852 (10, p), 1101 (7, p), 1140 (2, dp), 1357 (10, p), 1553 (4sb, dp), die in bezug auf die drei tiefsten Linien sowohl nach Frequenzhöhe als nach dem Polarisationszustand gut den an anderen Isopropyl-derivaten gemachten Erfahrungen entsprechen; die schwache Linie 886 (0) bleibt unerklärt. — Weniger durchsichtig ist der Frequenzbereich unter 800 cm^{-1} , der statt der erwarteten 6 bis 7 Linien ihrer 11 aufweist, von denen allerdings nur 8 auf allen Aufnahmen gefunden wurden, während die Realität von $\Delta\nu=98$ (1?), 312 (0?) sehr, die von 353 ($1/2$) einigermmaßen unsicher ist.

4. Nitro- n -propan. Hier werden die Verhältnisse wegen der Möglichkeit zur Ausbildung mehrerer Raumformen zu verwickelt, als daß sich Sicheres aussagen ließe; aus dem gleichen Grunde stellen sich ja auch bei den anderen n -Propylderivaten (vgl. RADINGER und WITTEK¹⁾) Schwierigkeiten für die Deutung der Spektren ein. Die dort den CH -Deformationen außer 1450 cm^{-1} zugeschriebenen Linien finden sich auch hier wieder:

CH -Deformationsfrequenzen in $H_3C \cdot H_2C \cdot H_2C \cdot X$.

$X = NO_2$:	1125 (2b, 0'35);	1228 (1);	1268 (2) +	1290 ($1/2$, 0'47);
$X = SH$:	1103 (2, 0'33);	1205 ($1/2$);	1256 ($1/2$, 0'63);	1294 ($1/2$, 0'79);
$X = Cl$:	1103 (1, 0'33);	1210 ($1/2$);	1252 ($1/2$);	1293 (1);
$X = Br$:	1086 ($1/2$, 0'61);	1198 (0);	1226 (4, 0'56);	1282 (2, 0'40);
$X = J$:	1072 (3b, 0'52);	1187 (8b, 0'30);		1270 (3, 0'33);
$X = NO_2$:	1344 (1, p ?).			
$X = SH$:	1333 (0).			
$X = Cl$:	1337 (1).			
$X = Br$:	1328 ($1/2$).			
$X = J$:	1322 (3, 0'37).			

Sind dies tatsächlich alle CH -Frequenzen, dann verbleiben für das Valenzspektrum der Kette die Linien: 803 (1, p), 872 (6, p), 899 (6, p), 1038 (3, p), 1050 ($1/2$), 1382 (8, p), 1554 (4, dp), das ist um 2 Linien mehr, als für eine starre Form zu erwarten wäre, während für das Kettendeformationsspektrum nur 4 bis 6 Linien beobachtet wurden.

Nach Fertigstellung dieser Arbeit kam mir — sehr verspätet durch die äußeren Umstände — eine Mitteilung von MATHIEU und

¹⁾ G. RADINGER und H. WITTEK, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 329.

MASSIGNON¹⁾ zur Kenntnis, in der ebenfalls über Beobachtungen an Nitromethan, -äthan, -propan sowie über deren Alkalisalze berichtet, bezüglich der näheren Diskussion aber auf eine mir nicht zugängliche Dissertation verwiesen wird. Zahlenmäßig angegeben ist nur das Schwingungsspektrum von Nitro-*n*-propan und dessen *Na*-Salz. Was die erstere Substanz anbelangt, so stimmen die Frequenzwerte mit den hier gegebenen recht gut überein. Doch wird die Linie 1038 als depolarisiert gemessen, während ihr nach meinen Beobachtungen nur $\rho=0.57$ zukommt. Viel wesentlicher als diese vereinzelte Nichtübereinstimmung ist der Umstand, daß es den französischen Autoren gelungen ist, ein RAMAN- und Absorptionsspektrum des *Na*-Salzes zu gewinnen und an ihm zu zeigen, daß im Salz die zur $C \cdot NO_2$ -Gruppe gehörigen kräftigen Linien 610, 900, 1380, 1660 fehlen, dagegen eine neue starke und höchst wahrscheinlich für die $C:N$ -Bindung charakteristische polarisierte Linie bei 1586 auftritt, so daß hierdurch der Übergang I \rightarrow II, von der wahren Nitro- zur aci-Form des Salzes wohl als bewiesen angesehen werden kann.



5. Zum Schlusse sei in Abb. 1 ein zeichnerischer Überblick gegeben über die Spektren der bisher bearbeiteten Nitroparaffine. Für die mit * bezeichneten Substanzen liegen Beobachtungen mit großer Dispersion sowie Messungen der Polarisationsverhältnisse vor; für

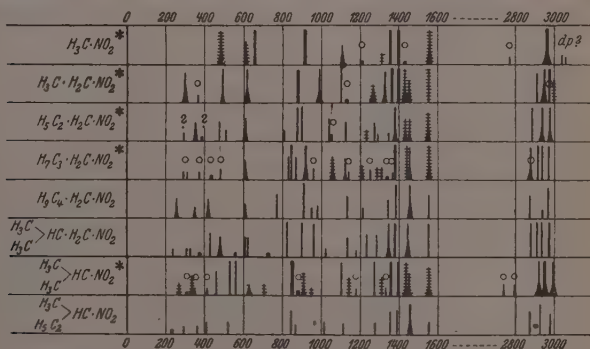


Abb. 1. Die RAMAN-Spektren einiger Mononitroparaffine.

¹⁾ J. P. MATHIEU und D. MASSIGNON, C. R. Acad. Sci. Paris **211** (1940) 313.

Tabelle 5. Eigenfrequenzen der Gruppe NO_2 in $R \cdot NO_2$.

	R	$\lambda_s(NO_2)$	ϱ	I	$\omega_s(NO_2)$	ϱ	I	$\delta_s(CH)$	ϱ	I	Mittel	$\omega_{as}(NO_2)$	ϱ	I
1	$CH_3 \cdot$	656 (10b);	0,40;	44	1375 (7b);	0,33;	61	1402 (8);	0,41;	85	1388	1562 (5sb);	0,81;	20
2	$CH_2 \cdot CH_3$	614 (6b);	0,38;	23	1366 (13);	0,33;	51	1384 (12);	0,40;	44	1380	1555 (6b);	0,85;	20
3	$OH_2 \cdot C_2H_5$	607 (3b);	0,48;	20	1382 (8b);	0,29;	60	—	—	—	—	1554 (4b);	0,81;	20
4	$CH_2 \cdot C_3H_7$	612 (2b);	?	11	1383 (8b);	0,37;	47	—	—	—	1383	1557 (4b);	0,80;	20
5	$CH_2 \cdot C_4H_9$	603 (1b);	?	?	1379 (5);	?	?	—	—	—	—	1551 (3b);	?	?
6	$CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	610 (2b);	?	?	1389 (9);	?	?	—	—	—	—	1549 (5b);	?	?
7	$CH \cdot (CH_3)_2$	624 (1b);	0,62;	25	1357 (10);	0,29;	59	1399 (8b);	0,47;	30	1378	1553 (4sb);	0,84;	20
8	$CH(CH_3) \cdot C_2H_5$?	?	?	1354 (3);	?	?	1389 (3);	?	?	1372	1554 (1b);	?	?
9	CCl_3	?	?	?	1308 (6);	0,49;	30	1346 (3)	(Oberton?)	?	1307	1605 (5);	0,79;	20
10	CBr_3	?	?	?	1306 (7);	0,32;	27	—	—	—	—	1591 (5b);	0,74;	20

mit \circ bezeichnete Linien fehlt die ϱ -Messung. Bei den beiden untersten Spektren ist die Kette R in α -Stellung verzweigt.

In Tabelle 5 sind die für die Eigenschwingungen der Nitrogruppe in Betracht kommenden Frequenzen unter Angabe der visuell geschätzten relativen Intensitäten und der (so weit vorhanden) ϱ -Werte und gemessenen Intensitäten zusammengestellt, wobei zur besseren Vergleichbarkeit die I -Werte für ω_{as} gleich 20 gesetzt und die anderen I -Werte dementsprechend reduziert wurden. Bei den Substanzen Nr. 1, 2, 7, 8, 9 mußten für $\omega_s(NO_2)$ je zwei Frequenzen (die zweite mit $\delta_s(CH)$ bezeichnet) angegeben werden, die sich in Frequenzhöhe, Intensität und ϱ -Wert nur so wenig unterscheiden, daß eine Zuordnung zunächst nicht möglich ist. In Nr. 9, wo der diesbezügliche Unterschied noch am größten ist, kann die Frequenzverdopplung auf eine Fermiresonanz zurückgeführt werden, wie in Mitteilung 133¹⁾ erörtert wurde. In den Fällen Nr. 1, 2, 7 kann, wie in der vorangehenden Diskussion der CH -Spektren gezeigt wurde, eine der beiden Linien sehr wohl einer symmetrischen CH -Deformationsschwingung zugeordnet werden. Offenbar handelt es sich auch hier um einen Resonanzeffekt, indem zufällige nahe Frequenzgleichheit zwischen $\delta(CH)$ und $\omega_s(NO_2)$ einen Intensitätsausgleich und zugleich Resonanz-

abstoßung verursacht. Dies bewirkt die weiter oben mehrfach erwähnte ungewöhnlich hohe Intensität der CH -Frequenz und die Frequenzerniedrigung der ω_s -Frequenz, die in Tabelle 5 festzustellen ist. Mit Rücksicht auf den fast völligen Intensitätsausgleich muß man annehmen, daß die zufällige Entartung eine ebenfalls fast vollkommene ist. Der Mittelwert von $\delta(CH)$ und ω_s fügt sich recht gut in die Reihe jener ω_s -Werte, bei denen dieses Resonanzphänomen fehlt. Dieser Mittelwert ist als ω_s anzusprechen; eine Zuordnung der Einzelwerte zu ω bzw. δ , wie es in Tabelle 5 zur Vereinfachung der Ausdrucksweise durchgeführt wurde, ist physikalisch sinnlos, da kein sicheres Unterscheidungsmerkmal für die betreffenden Schwingungsformen vorliegt.

Man gelangt somit zu der Schlußfolgerung, daß die stellenweise beobachtbare Verdopplung der $\omega_s(NO_2)$ -Frequenz keine Handhabe dafür bietet, sie einer zweiten Form der Nitrogruppe zuzuordnen.

Ich habe der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit und für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu danken.

¹⁾ H. WITTEK, Z. physik. Chem. (B) im Druck.

Die Struktur der Additionsverbindung aus Aluminiumchlorid und Schwefeldioxyd.

Von

H. Gerding und E. Smit.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 12. 41.)

Die Verbindung aus einem Molekül Aluminiumchlorid ($AlCl_3$) und einem Molekül Schwefeldioxyd wurde hergestellt und das RAMAN-Spektrum der bei Zimmertemperatur ziemlich viscosen Flüssigkeit aufgenommen. Ebenfalls wurde versucht, den Depolarisationsgrad der RAMAN-Linien zu bestimmen, aber ein in den Aufnahmen an mehreren Präparaten stets anwesender ziemlich starker Untergrund hat es nur ermöglicht, die Polarisierung von den stärksten RAMAN-Linien mit hinlänglicher Genauigkeit anzugeben. Verschiedene Molekülmodelle für das Molekül $AlCl_3 \cdot SO_2$ und ein Modell des Moleküls $Al_2Cl_6 \cdot 2 SO_2$ der Symmetrie D_{2h} — mit tetraedrischer Umgebung der Aluminium- und Schwefelatome — wurden betrachtet. Die experimentellen Ergebnisse sind am besten verträglich mit dem letztgenannten Molekülmodell. Die Normalschwingungen dieses Moleküls $Al_2Cl_6 \cdot 2 SO_2$ wurden angegeben und eine Einteilung der gefundenen RAMAN-Frequenzen versucht.

Wie bekannt, sind Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid imstande, mit einer großen Anzahl von anorganischen und organischen Verbindungen mehr oder weniger beständige Molekülverbindungen zu bilden¹⁾. Dieselbe Eigenschaft kommt auch einigen anderen Halogenverbindungen, wie Bortrichlorid, Zinntetrachlorid usw., zu, von denen im Laufe der Zeit manche Molekülverbindungen mit organischen Substanzen gefunden worden sind²⁾. Es hat einen besonderen Reiz, die Frage nach der Struktur dieser Verbindungen einer näheren Analyse zu unterwerfen. Man hat durch Dipolmomentmessungen an verdünnten Lösungen der genannten Molekülverbindungen versucht ihre Struktur aufzuklären. Insbesondere ULICH und Mitarbeiter³⁾ haben sich Verdienste auf diesem Gebiet erworben. Auch hat man versucht, mit Hilfe anderer Methoden das Problem der Struktur der Molekül-

¹⁾ Vgl. z. B. R. ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. III, Teil 1. 1906. S. 72 ff. ²⁾ Siehe z. B. W. NESPITAL, Z. physik. Chem. (B) 16 (1932) 153.

H. ULICH, Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 423. Z. physik. Chem. (B) 17 (1932) 21. Z. angew. Chem. 44 (1931) 750. ³⁾ H. ULICH, Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 423. W. NESPITAL, Z. physik. Chem. (B) 16 (1932) 153.

verbindungen zu lösen. BRIEGLEB und LAUPPE¹⁾ haben das RAMAN-Spektrum einer Molekülverbindung aus Aluminiumchlorid und Diäthyläther (im Verhältnis 1:1) untersucht. Die dem Äthermolekül angehörenden Frequenzen wurden dabei in der Verbindung als nicht unbeträchtlich geändert gefunden. Eine tiefere Analyse des Einflusses, dem das Molekül des Aluminiumchlorids bei der Bildung der Verbindungen unterliegt, war jedoch nicht durchzuführen, weil die Schwingungsfrequenzen des Aluminiumchlorids zur Zeit noch größtenteils unbekannt waren und auch die Struktur dieser Substanz selbst noch nicht feststand.

Im Rahmen einer ausführlicheren Untersuchung über die RAMAN-Spektren von Molekülverbindungen von anorganischen Halogeniden mit anorganischen und organischen Molekülen haben wir — anschließend an unsere Untersuchungen über den RAMAN-Spektren der reinen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Aluminiums im flüssigen und festen Zustand²⁾ — zuerst eine Additionsverbindung aus Aluminiumchlorid und Schwefeldioxyd studiert.

Während es feststeht, daß Aluminiumchlorid usw. im flüssigen und festen Zustand aus Doppelmolekülen aufgebaut sind, die in der Flüssigkeit und wahrscheinlich auch im festen Zustand die Symmetrie D_{2h} mit tetraedrischer Umgebung der Aluminiumatome durch Chloratome besitzen, so erhebt sich in dem Fall der Additionsverbindung unmittelbar die überaus wichtige Frage, ob Aluminiumchlorid usw. auch hierin dieselbe doppelte Formel besitzen, oder ob hierin das Einzelmolekül auftritt. Es wäre dabei ja denkbar, daß, von Fall bis Fall verschieden, Einzel- oder Doppelmoleküle in der Praxis als Bausteine der Molekülverbindungen gefunden wurden³⁾. Auch in Zusammenhang mit der schon lange bekannten starken katalytischen Wirkung, die Aluminiumchlorid auf eine große Menge von Reaktionen der organischen Chemie ausübt⁴⁾ (Reaktion von FRIEDEL und CRAFTS), ist es wie schon öfters betont, von Wichtigkeit, die Struktur von Anlagerungsverbindungen an Aluminiumchlorid zu untersuchen. Vielleicht daß es dann auch gelingt, die Frage, ob das Aluminiumchlorid als Einzel- oder als Doppelmolekül seine

¹⁾ G. BRIEGLEB und W. LAUPPE, Z. physik. Chem. (B) 35 (1937) 42.

²⁾ H. GERDING und E. SMIT, Z. physik. Chem. (B) 50 (1941) 171. ³⁾ Beim

Bortrichlorid und beim Zinntetrachlorid ist es wohl sicher, daß die Anlagerung der anderen Moleküle an dem Einzelmolekül der Substanzen stattfindet. ⁴⁾ Vgl.

dazu G. KRANZLEIN, „Aluminiumchlorid in der organischen Chemie“, 1939.

katalytische Wirkung ausübt, in einigen Fällen zu beantworten. Besonders BOËSEKEN¹⁾ und PRINS²⁾ haben sich schon lange der Frage der katalytischen Wirkung des Aluminiumchlorids zugewandt. BOËSEKEN, der in vielen Fällen wohldefinierte Additionsverbindungen aus Aluminiumchlorid und reagierender, organischer Substanz im reinen Zustand hat herstellen können, nimmt an, daß, obwohl die Wechselwirkung zwischen Katalysator und organischem Molekül selbstverständlich von großer Bedeutung für die Reaktionsbeschleunigung ist, allzu stabile Verbindungen eine Hemmung für den Reaktionsablauf bilden. Bei einer rasch verlaufenden Reaktion wäre die Additionsverbindung sicherlich als dissoziiert zu betrachten, verknüpft mit einer Dislokation der Atome im organischen Molekül. Die Additionsverbindungen können die katalytische Wirkung also nicht erklären. Sie werden als mehr zufällig entstehend und als von nebensächlicher Bedeutung betrachtet. PRINS betrachtet die Beeinflussung der Bindungen der reagierenden Kohlenwasserstoffmoleküle durch den Katalysator als wesentlich, wobei eine Aktivierung einer Bindung — in diesem Fall diejenige zwischen *C* und *H* — stattfindet. Das Wasserstoffatom erlangt also eine größere Beweglichkeit und ist imstande, mit z. B. chlorhaltigen Verbindungen unter Abspaltung von Salzsäure zu reagieren. Betreffs der Anlagerungsverbindungen bemerkt PRINS noch³⁾: „Obwohl alle diese Anlagerungsprodukte keine Zwischenprodukte sind und nicht, wie von GUSTAVSON u. a. angenommen wird, an sich die Erklärung der katalytischen Wirkung bieten, so sind sie andererseits nicht als zufällig zu betrachten, sondern sind direkte, wenn auch nicht notwendig realisierbare Folgen der katalytischen Wirkung.“

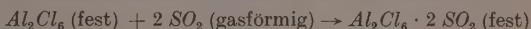
Wir schließen uns der Auffassung an, daß eine starke Wechselwirkung zwischen Katalysator und reagierenden Substanzen auftritt, wobei eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie stattfindet. Die Fähigkeit des Aluminiumchlorids, Anlagerungsverbindungen zu bilden, möchte man — vorausgesetzt, daß nicht eine sehr stabile Verbindung gebildet wird — als die Äußerung ansehen des Bestrebens, durch gegenseitige Wechselwirkungen zu Bindungsschwächung zu gelangen (Reaktionsvorbereitung). Es wäre noch die Frage zu beantworten, ob das Aluminiumchlorid als fester Katalysator als Doppelmolekül

¹⁾ Z. B. J. BOËSEKEN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 19 (1900) 19; 29 (1910) 85.

²⁾ H. J. PRINS, J. prakt. Chem. (2) 89 (1914) 414 und 425. ³⁾ PRINS, loc. cit., Note 2, S. 443.

katalysiert, oder ob eine Spaltung dieses Moleküls, entsprechend der Wechselwirkung mit den reagierenden Substanzen, auftritt. Zu einer besseren Einsicht in dieses Problem hoffen wir mit Hilfe der Untersuchung einer Anzahl von stabilen Molekülverbindungen des Aluminiumchlorids beizutragen.

Die Literatur gibt von der zuerst untersuchten Verbindung aus Aluminiumchlorid und Schwefeldioxyd an, daß sie die beiden Substanzen im Molverhältnis 1:1 enthält. Mit der Reaktion:



ist eine Wärmetönung von 28'93 cal verbunden¹⁾.

Bei Erhitzung auf ungefähr 80° spaltet die Verbindung ein Molekül SO_2 ab, während der Rückstand bei 200° eine Zersetzung unter Bildung von unter anderem SCl_4 und $Al_2Cl_6 \cdot SCl_4$ erleidet.

Die genannte Verbindung wurde von uns der Einfachheit der zusammensetzenden Moleküle wegen gewählt. Die Frequenzverhältnisse des Aluminiumchlorids und des Schwefeldioxyds liegen günstig, weil das erste Molekül nur ziemlich niedrige Schwingungsfrequenzen besitzt, während von den drei Schwingungsfrequenzen des Schwefeldioxyds nur die Frequenz 525 cm^{-1} der Deformationsschwingung des SO_2 in der Nähe der Aluminiumchloridfrequenzen gelegen ist.

Eine gegenseitige Beeinflussung der Schwingungen der beiden Molekülarten in der Verbindung läßt sich also leicht konstatieren. Aus RAMAN-technischen Gründen ist es weiter von Wichtigkeit, daß die genannte Verbindung einen ziemlich niedrigen Schmelzpunkt besitzt und als unterkühlte, wasserhelle, sehr viscose Flüssigkeit tagelang erhalten werden kann. Das RAMAN-Spektrum der flüssigen Phase kann also bestimmt werden.

Die Eigenschaften und die Herstellung der Substanz wurden von verschiedenen Autoren, z. B. ADRIANOWSKY²⁾, BAUD³⁾, JANDER und RUPPOLT⁴⁾, RUFF⁵⁾ studiert. EPHRAIM⁶⁾ führte Dampfspannungsmessungen an der Verbindung aus, die gut reproduzierbare Werte ergaben⁷⁾. RUFF⁵⁾ hat gezeigt, daß die kristallisierte Verbindung

¹⁾ Vgl. ABEGL, loc. cit., S. 75. ²⁾ A. ADRIANOWSKY, Bull. Soc. chim. (2) **31** (1879) 495. ³⁾ E. BAUD, C. R. Acad. Sci. Paris **134** (1902) 1429; **140** (1905) 1688. ⁴⁾ G. JANDER und W. RUPPOLT, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 43. ⁵⁾ O. RUFF, Ber. deutsch. chem. Ges. **35** (1902) 4454. ⁶⁾ J. EPHRAIM, Ber. deutsch. chem. Ges. **49** (1916) 2007. ⁷⁾ Die Substanz ist eine dissoziierende Verbindung. Die Dampfspannung bei 100° C beträgt ungefähr 20'5 mm.

1 $AlCl_3$ auf 1 SO_2 enthält. Es bleibt dabei unaufgeklärt, ob man die Verbindung als $Al_2Cl_6 \cdot 2 SO_2$ (wie ABEGG es tut) oder als $AlCl_3-SO_2$ aufzufassen hat.

Herstellung der Verbindung. Die Verbindung wurde hergestellt durch Zusammenbringen der benötigten Quantitäten Aluminiumchlorid und Schwefeldioxyd im Vakuum.

Aluminiumchlorid wurde im Vakuum aus einem Vorratsgefäß in ein gläsernes Rohr sublimiert, das danach abgeschmolzen und gewogen wurde. Das Rohr mit Aluminiumchlorid wurde in einem Strom von trockenem Stickstoff geöffnet und rasch in das Rohr A der Abb. 1 gebracht, worauf A unmittelbar zugeschmolzen wurde. Der ganze

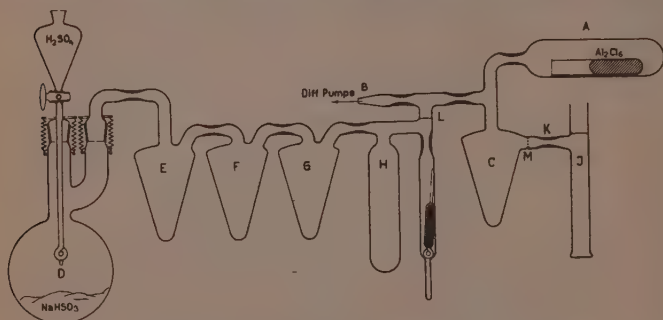


Abb. 1. Apparat zur Herstellung der Verbindung $Al_2Cl_6 \cdot 2 SO_2$.

Apparat wurde nunmehr durch B evakuiert und ein Teil des Aluminiumchlorids in das Gefäß C sublimiert. A wurde abgeschmolzen, geöffnet und das Rohr mit dem Rückstand an Aluminiumchlorid bei Ausschluß von Feuchtigkeit gewogen. Die in C befindliche Menge an Aluminiumchlorid ist also bekannt.

Im linken Teil des Apparates (die Trennungswand L teilt den Apparat in zwei Teile) wird Schwefeldioxyd aus $NaHSO_3$ und H_2SO_4 entwickelt und in F — gekühlt auf -80° — kondensiert (E ist von einer Eis-Kochsalzmischung umgeben, um das Wasser aus dem Gasstrom zu entfernen). Die Kapillare zwischen E und F wurde nun abgeschmolzen und das flüssige Schwefeldioxyd zur weiteren Reinigung vorsichtig von F nach G und später von G nach H überdestilliert, wobei in H eine Menge Schwefeldioxyd im flüssigen Zustand ge-

sammelt wurde, die mit dem Aluminiumchlorid in *C* übereinstimmt¹⁾. Nach Abschmelzen der Kapillare zwischen *G* und *H* wurde die Wand *L* durchgeschlagen, *C* auf -80° gekühlt und das Schwefeldioxyd in *H* nach *C* überdestilliert. Das Gefäß *C* wird dann auf Zimmertemperatur erwärmt; Schwefeldioxyd und Aluminiumchlorid reagieren langsam miteinander unter Bildung einer wasserhellen zähen Masse, die eine niedrige Dampfspannung besitzt. Diese Masse wurde schließlich im Vakuum von *C* in das RAMAN-Rohr *J* übergegossen, wobei ein zwischengeschaltetes grobes Glasfilter *M* noch anwesende feste Teilchen zurückhielt, worauf die Kapillare *K* abgeschmolzen wurde.

RAMAN-Aufnahmen wurden bei Zimmertemperatur²⁾ erhalten bei seitlicher Bestrahlung der flüssigen Substanz mit dem Licht einer Quecksilberlampe von Gallois unter Zwischenschaltung eines Natriumnitritfilters. Das RAMAN-Spektrum wurde, auf Perutz-Persenso-Platten, aufgenommen mit dem Dreiprismenspektrographen von Zeiß mit der Kamera von mittlerer Dispersion. Auch wurden noch Polarisationsmessungen mit der schon an anderer Stelle beschriebenen Apparatur ausgeführt³⁾. Der kontinuierliche Untergrund bei diesen Aufnahmen war jedoch, ungeachtet der Zwischenschaltung eines Praseodymnitratfilters, derart störend, daß es in verschiedenen Aufnahmen nur gelang den Polarisationszustand von einigen wenigen Linien mit Sicherheit festzulegen.

Die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben, worin zu einer besseren Vergleichung auch die Spektren der reinen Substanzen Aluminiumchlorid (Al_2Cl_6) und Schwefeldioxyd aufgenommen worden sind.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die RAMAN-Linien der flüssigen Verbindung aus Aluminiumchlorid und Schwefeldioxyd im allgemeinen nur wenig intensiv sind. Die Linienpaare 343—366 und 513—533, die auf den Polarisationsaufnahmen nicht getrennt vorkommen, wurden mit Sicherheit als polarisiert befunden. Die RAMAN-Linie 1100 ist depolarisiert; für die Linie 1042 steht es nicht mit Sicherheit fest, ob sie depolarisiert oder schwach polarisiert ist. Die höchste RAMAN-Frequenz stimmt mit einer stark polarisierten RAMAN-

1) Die Menge wurde aus dem Volumen des flüssigen SO_2 berechnet. Die Dichte bei 80° beträgt nämlich 1.46.

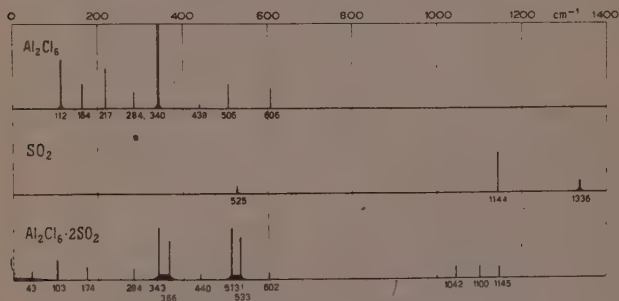
2) Wir haben gefunden, daß bei Erhitzung auf 50° während längerer Zeit eine allmähliche Braunfärbung der Flüssigkeit auftritt. Wir haben es darum vorgezogen, mit der zähen Flüssigkeit bei Zimmertemperatur zu arbeiten.

3) W. J. NIEVELD und H. GERDING, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 59 (1940) 1198.

Tabelle 1. RAMAN-Spektren von „ $AlCl_3 \cdot SO_2$ “, Al_2Cl_6 und SO_2 ¹⁾.

Anlagerungsverbindung „ $AlCl_3 \cdot SO_2$ “ (flüssig)	ρ	Aluminiumchlorid Al_2Cl_6		Schwefeldioxyd
		flüssig	fest	(flüssig)
$\Delta\tilde{\nu}$		$\Delta\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$
43 (s.)		112 (6)	95 (m.s.)	525 (1)
103 (s ⁻)		164 (3)	147 (s.)	1144 (5)
174 (s.)		217 (5)	206 (s.)	1336 (1 ⁺)
284 (s.)		284 (2)	259 (s.s.)	
343 (m.s., diff.)	~ 0'6	340 (10)	311 (m.s.)	
366 (m.s., diff.)		438 (0—1)	335 (s.)	
440 (s.s.)		506 (3)	488 (s.)	
513 (m.s., diff.)	~ 0'65	606 (2—3)	583 (s.s.)	
533 (m.s., diff.)				
602 (s.)				
924 (s.s.)				
1042 (s.)	$dp?$			
1100 (s.)	dp			
1145 (s.)	p			

Linie überein. Der besseren Übersicht wegen sind die RAMAN-Spektren der genannten Verbindungen im flüssigen Zustand noch in Abb. 2 angegeben.

Abb. 2. RAMAN-Spektren von Al_2Cl_6 ; SO_2 und $Al_2Cl_6 \cdot 2SO_2$.

Diskussion. Vergleicht man die RAMAN-Spektren der Verbindung mit denjenigen des reinen Aluminiumchlorids und Schwefeldioxyds (siehe Tabelle 1 und Abb. 2), so sieht man unmittelbar, daß zwar in einigen Punkten eine deutliche Übereinstimmung zwischen dem Spektrum der Verbindung und den Spektren der reinen Komponenten besteht, doch in anderen deutliche Unterschiede hervor-

¹⁾ In Tabelle 1 bedeutet s. schwach, m.s. mittelschwach.

treten. Es ist wohl ausgeschlossen — da aus der Literatur bekannt ist, daß Mischungen von Substanzen im allgemeinen RAMAN-Spektren liefern, die praktisch eine Superposition der Spektren der zusammensetzenden Teile bilden¹⁾ —, um das RAMAN-Spektrum, das hier für die Verbindung gefunden wurde, als aus den Spektren der beiden Komponenten aufgebaut anzusehen.

Rechnet man mit der Wahrscheinlichkeit, daß die Verbindung als eine sogenannte dissoziierende Verbindung zu betrachten ist, so daß in der Flüssigkeit ein Gleichgewicht zwischen Verbindung und den beiden Komponenten besteht, so wäre, wenn die Dissoziation ziemlich stark fortgeschritten ist — was allerdings nach den Dampfspannungsmessungen an der Verbindung wenig wahrscheinlich zu sein scheint — für das RAMAN-Spektrum der flüssigen Verbindung neben dem Spektrum der Verbindung die Spektren der beiden Komponenten zu erwarten. Auch diese Annahme scheidet in der Praxis wohl insofern aus, daß es nicht möglich ist, die Mehrzahl der gefundenen RAMAN-Linien mit Linien der freien zusammensetzenden Molekülen zu identifizieren. Von den drei RAMAN-Linien des Schwefeldioxyds fehlt die höchste RAMAN-Frequenz 1336 im aufgenommenen Spektrum. Nur die bei weitem intensivste Linie $\Delta\tilde{\nu}$ 1144 des flüssigen Schwefeldioxyds findet man im Spektrum der Verbindung als eine schwache Linie, die stark polarisiert ist, wieder²⁾. Zwischen Aluminiumchlorid und der Verbindung besteht unzweifelhaft für eine Anzahl von Frequenzen eine deutliche Übereinstimmung, doch sind andererseits auch wichtige Unterschiede vorhanden, die schwerwiegende Gründe bilden gegen die Annahme einer teilweisen Identifizierung des Spektrums der Verbindung mit demjenigen des reinen Aluminiumchlorids. So findet man die ziemlich intensive Linie 217 des flüssigen Aluminiumchlorids nicht in dem Spektrum der Verbindung wieder (es sind gar keine Linien im Gebiet um $\Delta\nu$ 217 cm^{-1} vorhanden), während einige niedrige Frequenzen im Spektrum der Verbindung vorkommen (z. B. $\Delta\tilde{\nu}$ 43 und 366), die weder dem Aluminiumchlorid noch dem Schwefeldioxyd zugeordnet werden können. Es steht aus diesen Gründen wohl mit

¹⁾ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Physik. Z. **31** (1930) 514. H. GERDING und W. J. NIJVELD, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 968.

²⁾ Für die niedrigste Linie ($\Delta\tilde{\nu}$ 525) des SO_2 ist die Beurteilung schwieriger, weil im RAMAN-Spektrum einige Linien im Gebiet 513 bis 533 gefunden worden sind, die außerdem noch diffus sind und die wahrscheinlich jede für sich aus mehreren zusammenfallenden Linien bestehen.

Bestimmtheit fest, daß das für die Verbindung gefundene RAMAN-Spektrum einer Verbindung bestimmter Struktur zugeschrieben werden muß.

Es erhebt sich nun die Frage, welche Struktur dem Molekül der Verbindung zukommt. Parallel damit geht die Frage, welche Kräfte für das Zustandekommen der Verbindung verantwortlich sind. Unabhängig davon, ob Einzel- oder Doppelmoleküle des Aluminiumchlorids in der Verbindung mit Schwefeldioxyd eine Rolle spielen, ist es unwahrscheinlich, daß Hauptvalenzkräfte die Bildung der Verbindung verursachen. Sowohl das Einzelmolekül wie auch das Doppelmolekül des Aluminiumchlorids sind als abgeschlossene Gebilde aufzufassen, in denen keine weiteren Valenzelektronen für das Eingehen einer neuen Bindung zur Verfügung stehen. Man würde mit BRIEGLEB¹⁾ das Entstehen einer ziemlich stabilen Molekülverbindung den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten zuschreiben können. Die beiden Komponenten erfahren dabei nach BRIEGLEB eine Deformation bei der Bildung der Verbindung, was eine Änderung der Schwingungsfrequenzen zur Folge haben wird, wobei auch die Anzahl der im RAMAN-Effekt verbotenen Schwingungen sich ändern kann. Die Bildung eines Doppelmoleküls des Aluminiumchlorids aus zwei Einzelmolekülen $AlCl_3$ wäre nach BRIEGLEB²⁾ in derselben Weise zu erklären wie die Bildung einer Molekülverbindung aus Aluminiumchlorid mit einem organischen oder anorganischen Molekül. Aus unseren RAMAN-Effektuntersuchungen an Aluminiumchlorid³⁾ und aus der Analyse der Schwingungen des Doppelmoleküls der Symmetrie D_{2h} geht indessen hervor, daß das Molekül Al_2Cl_6 sich in jeder Hinsicht wie ein sehr stabiles, wahres Molekül verhält, was mit der Auffassung einer einfachen Dipol-Dipol-Assoziation schwer zu vereinigen ist⁴⁾.

Überdies hat BUCHHEIM⁵⁾ berechnet, daß die Beeinflussung der Größe der Frequenzen und der Intensität der RAMAN-Linien eines Moleküls durch die Dipole der Nachbarmolekülen nur von untergeordneter Bedeutung ist.

1) G. BRIEGLEB und W. LAUPPE, Z. physik. Chem. (B) 35 (1937) 42. G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. 2) G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, S. 101. 3) H. GERDING und E. SMIT, Z. physik. Chem. (B) 50 (1941) 171. 4) So findet man z. B. Schwingungen, die in erster Linie als Schwingungen eines Viererringes Al_2Cl_2 zu betrachten sind. 5) W. BUCHHEIM, Physik. Z. 36 (1935) 694.

Wir möchten das Zustandekommen einer stabilen Molekülverbindung denn auch lieber — in Anlehnung an die Betrachtungen von VAN ARKEL und STAVERMAN¹⁾ — als eine Folge der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Überschußladungen ansehen, die an bestimmten Stellen der beiden Molekülararten anwesend sind (Partialmomente). Im Einzelmolekül Aluminiumchlorid sind die Chloratome negativ geladen, während das Aluminiumatom eine positive Überschußladung besitzt. Eine Vereinigung mit einem zweiten Molekül $AlCl_3$ zu Al_2Cl_6 kann in der Weise stattfinden — unter Abgabe einer bestimmten Energiemenge —, daß ein Doppelmolekül entsteht, worin zwei negative Chloratome mit den beiden positiven Aluminiumatomen einen Viererring bilden und also bindingsvermittelnd wirken. Dieselbe Auffassung ist auch sehr gut imstande, die Bildung der vorliegenden Verbindung zu erklären, da sowohl in Aluminiumchlorid als auch in Schwefeldioxyd positiv und negativ geladene Atome vorhanden sind. Im folgenden betrachten wir denn auch eine Anzahl von Molekülmodellen der Verbindung, die wir alle bezüglich Schwingungen usw. als einheitliche Moleküle behandeln²⁾.

Die möglichen Strukturen sind in zwei Gruppen zu unterteilen:

- I. Die Formel $AlCl_3 \cdot SO_2$. II. Die Formel $Al_2Cl_6 \cdot 2 SO_2$.

I. Eine Anzahl von möglichen Molekülmodellen sind in Abb. 3 angegeben. Die Struktur der verschiedenen Verbindungen läßt sich leicht mit Hilfe der in der linken Hälfte der Abb. 3 angegebenen Bezeichnungen für die verschiedenen Atome ablesen. Alle Verbindungen sind derart aufgebaut, daß stets negative Atome des einen Moleküls positive des anderen Moleküls gegenüberstehen³⁾.

¹⁾ Z. B. A. E. VAN ARKEL, Chem. Weekbl. 35 (1938) 768. A. J. STAVERMAN, Chem. Weekbl. 35 (1938) 772. Diss. Leiden 1938.

²⁾ Die von KLINKENBERG (Diss. Leiden 1937) für Additionsverbindungen des Bortrifluorids bewiesene Strukturen, wobei eine vierfache tetraedrische Umgebung des Boratoms durch vier stark negativ geladene Gruppen zustande kommt, während der positive Rest des am BF_3 angelagerten Moleküls als positives Ion im Gitter anwesend ist, ist in unserem Fall wohl sehr unwahrscheinlich. Man hätte dann eine Spaltung des SO_2 in SO^{2+} und O^- anzunehmen, wobei das Sauerstoffion mit den drei Chloratomen des Aluminiumchlorids das Aluminiumion tetraedrisch umgeben würde. Die Struktur wäre dann als $SO^{2+} \cdot [AlCl_3O]^-$ zu schreiben. Auch das RAMAN-Spektrum ist nicht mit einer derartigen Auffassung in Einklang zu bringen.

³⁾ Die Sauerstoffatome in Schwefeldioxyd sind negativ, das Schwefelatom ist positiv geladen.

a) Modell *a* gibt noch das am meisten symmetrische Molekül wieder. Das Schwefelatom ist unregelmäßig tetraedrisch von zwei Sauerstoff- und zwei Chloratomen umgeben.

Die Symmetrie ist C_{2v} . Die 15 RAMAN-Linien¹⁾ teilen sich auf in sechs polarisierte und neun depolarisierte.

b) Hat das Modell *b* eine senkrechte Symmetrieebene, so besitzt es die Symmetrie C_{1h} , und im RAMAN-Spektrum sind zehn polarisierte und fünf depolarisierte RAMAN-Linien zu erwarten. Es erscheint sehr fraglich, ob eine fünffache Umgebung des Aluminiumatoms durch drei Chloratome und zwei Sauerstoffatome, bei den gegebenen Abmessungen dieser Teilchen, überhaupt zu einem stabilen Molekül führt.

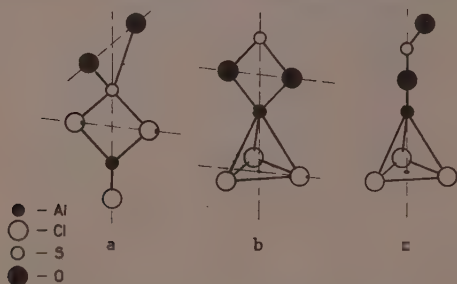


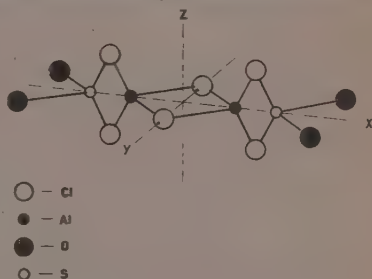
Abb. 3. Molekülmodelle einer Verbindung „ $AlCl_3 \cdot SO_2$ “.

c) Das Molekül *c* hat höchstens die Symmetrie C_{1h} , wobei zehn polarisierte und fünf depolarisierte RAMAN-Linien im RAMAN-Spektrum erscheinen würden.

Leider ist auf Grund der sehr unvollständigen Polarisationsmessungen keine nähere Aussage über die Wahrscheinlichkeit der drei gegebenen Molekülmodelle zu geben. Betrachtet man die Art der Schwingungen in den drei Molekülarten *a* bis *c* aber etwas näher und vergleicht sie mit der Erfahrung, die lehrt, daß das RAMAN-Spektrum der Verbindung in vieler Hinsicht eine starke Übereinstimmung mit dem des Aluminiumchlorids Al_2Cl_6 aufweist, so zeigt es sich, daß den genannten Molekülmodellen wenig Wahrscheinlichkeit zukommt, im Gegensatz zu demjenigen der Formel $Al_2Cl_6 \cdot 2 SO_2$.

¹⁾ Für alle Modelle der Abb. 3 sind die 15 Normalschwingungen des Moleküls RAMAN-aktiv.

II. Die Tatsache, daß das Aluminiumchlorid im flüssigen und im festen Zustand sowie auch in Lösung aus Doppelmolekülen besteht, läßt es von vornherein schon wahrscheinlich erscheinen, daß bei der Reaktion des Schwefeldioxyds mit Aluminiumchlorid eine Anlagerung des SO_2 an das Doppelmolekül Al_2Cl_6 stattfindet¹⁾. Eine Anlagerung von zwei Molekülen Schwefeldioxyd an ein Molekül Al_2Cl_6 ist am besten so zu verstehen, daß an den beiden Enden des Moleküls Al_2Cl_6 ($AlCl_2$ -Gruppen) ein Molekül SO_2 sich in solcher Weise mit Al_2Cl_6 verbindet, daß das positive Schwefelatom sich den beiden negativen Chloratomen der $AlCl_2$ -Gruppe gegenüberstellt, so daß eine räumlich unregelmäßig tetraedrische Umgebung des Schwefel-

Abb. 4. Molekül $Al_2Cl_6 \cdot 2 SO_2$ der Symmetrie D_{2h} .

atoms durch zwei Chlor- und zwei Sauerstoffatome sich einstellt. Es entsteht dabei das in Abb. 4 angegebene Modell des Doppelmoleküls $Al_2Cl_6 \cdot 2 SO_2$, das die Symmetrie D_{2h} besitzt.

Von den $3n - 6 = 36$ Normalschwingungen dieses Moleküls sind 18 RAMAN-aktiv, die zu sieben polarisierten und elf depolarisierten RAMAN-Linien Veranlassung geben. Die Normalschwingungen verteilen sich auf folgende Weise über die Symmetrieklassen der Punktgruppe D_{2h} ²⁾ (Tabelle 2).

Die Schwingungen der Klassen A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} und B_{3g} sind im RAMAN-Effekt aktiv. Diese 18 Schwingungen sind in der Abb. 5 angenähert wiedergegeben.

Es soll nun geprüft werden, inwieweit das Experiment mit den theoretischen Erwartungen für ein Molekül der angenommenen Struktur im Einklang steht.

Vergleicht man die RAMAN-aktiven Schwingungen dieses Moleküls $Al_2Cl_6 \cdot 2 SO_2$ mit denen des Moleküls Al_2Cl_6 ³⁾, so sieht man unmittel-

¹⁾ Es wäre natürlich an sich durchaus denkbar, daß bei der Reaktion eine Spaltung des Al_2Cl_6 auftritt, aber viel Wahrscheinlichkeit besitzt diese Annahme nicht.

²⁾ Vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH, Der Smekal-Raman-Effekt, Erg.-Bd., S. 43, Tabelle 2. ³⁾ H. GERDING und E. SMIT, Z. physik. Chem. (B) 50 (1937) 186, Abb. 10.

Tabelle 2. Einteilung der Normalschwingungen eines Moleküls $Al_2Cl_6 \cdot 2SO_2$ der Symmetrie D_{2h} .

Typ	C_2^z	σ_x	σ_y	C_2^x	i	Auswahl	Anzahl
A_{1g}	s	s	s	s	s	$p \quad ia$	7
A_{1u}	s	as	as	s	as	$v \quad ia$	2
B_{1g}	s	as	s	as	s	$dp \quad ia$	5
B_{1u}	s	s	as	as	as	$v \quad M_x$	5
B_{2g}	as	as	as	as	s	$dp \quad ia$	4
B_{2u}	as	s	s	as	as	$v \quad M_y$	5
B_{3g}	as	s	as	s	s	$dp \quad ia$	2
B_{3u}	as	as	s	s	as	$v \quad M_x$	6

bar, daß die Normalschwingungen I, II, VIII, IX und XVII der Verbindung (vgl. Abb. 5) eine große Analogie besitzen mit den Normalschwingungen I, II, VI, VII und XV des reinen Aluminiumchlorids (siehe Abb. 10 der früheren Abhandlung). Die letztgenannten Schwingungen besitzen im flüssigen Aluminiumchlorid die Frequenzwerte (in cm^{-1}): 340 (10, $\rho = 0.2$) zusammenfallend I und II; 606 (2 bis 3, 6/7) VI; 284 (2, 6/7) VII¹); 112 (6, 6/7) XV.

Im RAMAN-Spektrum der Verbindung treten tatsächlich die RAMAN-Verschiebungen 343 (m.s., diff., $\rho = 0.6$); 602 (s.); 284 (s.) und 103 (s⁺) auf. Aus dieser Übereinstimmung, die schwerlich als zufällig zu betrachten ist, geht wohl mit Bestimmtheit hervor, daß das Doppelmolekül Al_2Cl_6 ein wichtiger Baustein des Skeletts der Verbindung bildet. Aus der Tatsache, daß die RAMAN-Linie $\tilde{\nu}$ 340 im freien Aluminiumchlorid den Depolarisationsgrad 0.2 besitzt, während ρ für die analoge Linie der Verbindung gleich 0.6 ist, folgt, abgesehen von anderen Überlegungen, nochmals, daß es unmöglich ist, die Übereinstimmung in den Frequenzwerten einer Dissoziation der Verbindung in Al_2Cl_6 und SO_2 zuzuschreiben. Die bei der Verbindung erhaltenen RAMAN-Linien sind für die Verbindung charakteristisch. Die anderen RAMAN-aktiven Schwingungen des Aluminiumchlorids, die wir früher mit III, IV, XI und XII bezeichnet haben, hatten in diesem Molekül die Frequenzwerte 506, 217, 438 und 164 cm^{-1} . Diese haben weniger mit dem Viererring in der Verbindung zu tun, sondern sind vielmehr als Schwingungen der „ $AlCl_2$ -Gruppen“ aufzufassen.

¹) In der vorgehenden Abhandlung (H. GERDING und E. SMIT, loc. cit.) haben wir die Beantwortung der Frage, ob der höhere Wert der möglichen Frequenzwerte 164 oder 284 der Schwingung VII oder XII zukommt, offen gelassen; wir halten es jetzt für wahrscheinlicher, daß VII den höheren Wert 284 cm^{-1} besitzt.

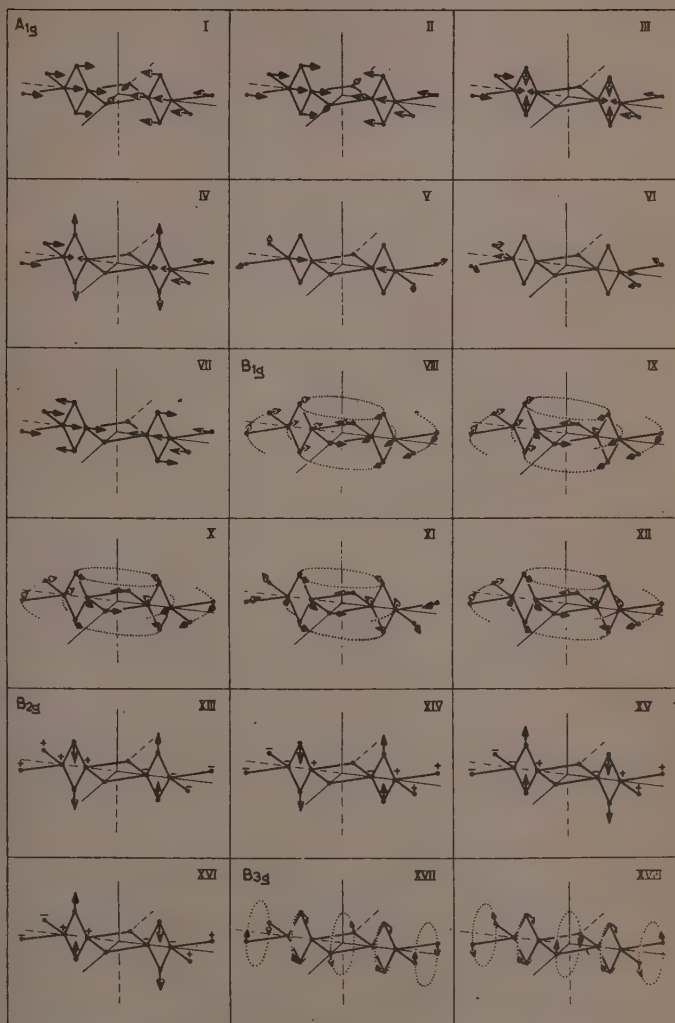


Abb. 5. RAMAN-aktive Normalschwingungen eines Moleküls $Al_2Cl_6 \cdot 2SO_2$ der Symmetrie D_{2h} .

Findet die Anlagerung des Schwefeldioxyds am Aluminiumchlorid in der gezeichneten Weise statt, so sind besonders bei den Schwingungen der „ $AlCl_2$ -Gruppen“ bei dieser Anlagerung Änderungen zu erwarten. Am stärksten trifft dies für die Schwingungen III und IV des Al_2Cl_6 mit den Frequenzwerten 506 bzw. 217 cm^{-1} zu. Im RAMAN-Spektrum der Verbindung findet man bei diesen Werten nur die RAMAN-Linien $\Delta\tilde{\nu}$ 513 und 533, während im Gebiet 174 bis 284 cm^{-1} keine einzige RAMAN-Linie auftritt. Für die Frequenzverschiebungen 513 und 533 muß man damit rechnen, daß auch Schwingungen, bei denen Deformationen usw. des Schwefeldioxyds eine Rolle spielen, in demselben Frequenzgebiet gelegen sind (für die Deformationsschwingung des freien SO_2 ist $\tilde{\nu} = 525\text{ cm}^{-1}$). Die Tatsache, daß die im RAMAN-Spektrum des Aluminiumchlorids gefundene intensive Linie $\Delta\nu$ 217 — die als symmetrische Deformationsschwingung der „ $AlCl_2$ -Gruppe“ gedeutet wurde — im Spektrum der Verbindung gänzlich fehlt, ist eine starke Stütze für die Auffassung, daß die beiden Schwefeldioxydmoleküle sich an das Doppelmolekül Al_2Cl_6 anlagern¹⁾.

Versuchen wir, die gefundenen Frequenzwerte der Tabelle 1 den Normalschwingungen der Verbindung $Al_2Cl_6 \cdot 2SO_2$ zuzuordnen (vgl. Abb. 5), so sind wir bei der Einteilung der Schwingungsfrequenzen, bei Abwesenheit von einigermaßen vollständigen Polarisationsmessungen, auf eine Vergleichung mit verwandten Molekülen (Al_2Cl_6 und SO_2) angewiesen, um die Frequenzen wenigstens größenordnungsmäßig angeben zu können²⁾. Die wahrscheinlichste Einteilung ist in Tabelle 3 dargestellt.

Wie aus der Tabelle 3 ersichtlich ist, ist es im allgemeinen möglich — soweit unsere Kenntnis über die zu erwartende Höhe der RAMAN-Frequenzen hinreicht —, eine ungezwungene Zuordnung der gefundenen RAMAN-Frequenzen zu den Normalschwingungen des Moleküls $Al_2Cl_6 \cdot 2SO_2$ zu geben.

¹⁾ Hätte man in der Verbindung das Einzelmolekül $AlCl_3$ als Baustein zu betrachten, so würde man eher in dem Spektrum der Verbindung eine Schwingungsfrequenz in der Nähe von 217 cm^{-1} erwarten können, wie aus Analogieüberlegungen folgt. In dem mit $AlCl_3$ analogen Schwefeltrioxyd SO_3 hat man eine Deformationsschwingung, die sich sowohl dem Charakter nach, wie auch im Zahlenwert, eng an die symmetrische Deformationsschwingung des Schwefeldioxyds anschließt.

²⁾ Es ist zu beachten, daß die Linien 343, 366, 513 und 533 diffus sind, so daß es nicht unwahrscheinlich ist, daß eine oder mehrere dieser Linien noch aus einigen zusammenfallenden Linien bestehen!

Tabelle 3.

Frequenzwerte für die Schwingungen des Moleküls $Al_2Cl_6 \cdot 2 SO_2$.

Schwingung	Frequenzwert
I } II }	343 (Vgl. Al_2Cl_6)
III } IV }	366 (Da die Masse des Schwefelatoms sich nur wenig von derjenigen des Aluminiums unterscheidet, sind nur geringe Unterschiede der Schwingungen III und IV gegenüber I und II zu erwarten)
V	1042 (vgl. SO_2)
VI	513 oder 533 (vgl. SO_2)
VII	174 (vgl. die Schwingung ω_4 im SO_2Cl_2 , für die $\tilde{\nu} = 214 \text{ cm}^{-1}$ ist) ¹⁾
VIII	606 (vgl. Al_2Cl_6)
IX	284 (vgl. Al_2Cl_6)
X	—
XI	1100 (vgl. SO_2 . Die zugehörige RAMAN-Linie ist depolarisiert)
XII	513 oder 533 (vgl. SO_2 und SO_2Cl_2) ²⁾
XIII	—
XIV	440 (vgl. Al_2Cl_6)
XV } XVI }	~ 250 bis 400 (vgl. z. B. SO_2Cl_2)
XVII	103 (vgl. Al_2Cl_6)
XVIII	—

Die Schwingungszahlen für die Normalschwingungen X und XIII haben wir offengelassen. Erfahrungsgemäß können wir nur sagen, daß, beurteilt nach der Art der Schwingung, die Schwingung X eine ziemlich niedrige Frequenz (~ 150 bis 200 cm^{-1}) besitzt, während die Frequenz der Schwingung XIII im Gebiet 300 bis 400 cm^{-1} zu erwarten ist. Die gefundene RAMAN-Frequenz von 43 cm^{-1} haben wir keiner Normalschwingung zugeordnet. Es wäre immerhin möglich, daß es besser wäre, der Schwingung XVII nicht die Frequenz 103 cm^{-1} , sondern 43 cm^{-1} zuzuordnen, und zwar der Zunahme der Masse gegen-

¹⁾ Vgl. für die Schwingungen eines Moleküls CX_2Y_2 , K. W. F. KOHLRAUSCH, loc. cit., S. 150.

²⁾ Im SO_2Cl_2 — wo auch die beiden Valenzschwingungen des „ SO_2 “ höher liegen als hier — haben die Schwingungen ω_1 und ω_8 (KOHLRAUSCH, loc. cit.), die sich an die Schwingungen δ_1 und δ_2 einer SO_2 -Gruppe anschließen, die Frequenzen 556 bis 563 bzw. 576 cm^{-1} . Die Schwingung XII gibt eine depolarisierte RAMAN-Linie, die Schwingung VI eine polarisierte. Die Linien 513 und 533 sind aber nicht gesondert bezüglich ihrer Polarisation gemessen worden. Der Depolarisationsgrad der beiden RAMAN-Linien zusammen beträgt $\sim 0'65$.

über Aluminiumchlorid wegen. Die höhere Torsionsschwingung XVIII könnte dann die Schwingungsfrequenz 103 cm^{-1} besitzen¹⁾.

Aus den im vorgehenden genannten Gründen schließen wir, daß die Molekülverbindung aus einem Molekül Aluminiumchlorid und einem Molekül Schwefeldioxyd die doppelte Formel $Al_2Cl_6 \cdot 2 SO_2$ besitzt, wobei die Aluminiumatome tetraedrisch von vier Chloratomen umgeben sind, während jedes Schwefelatom sich in einem unregelmäßigen Tetraeder befindet, das in den Eckpunkten zwei Chlor- und zwei Sauerstoffatome enthält. Die Symmetrie dieses Moleküls ist die der Punktgruppe D_{2h} .

¹⁾ Die Bedeutung der Frequenz 924 steht aus. Sie ist abgeleitet worden aus einer sehr schwachen RAMAN-Linie, die aber fraglich ist, weil in demselben Spektralgebiet sich ebenfalls eine sehr schwache Primärlinie befindet.

Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Univ. Amsterdam.
November 1941.

Das RAMAN-Spektrum des flüssigen Aluminiumbromids.

Von

H. Gerding und E. Smit.

(Eingegangen am 17. 12. 41.)

Einige Bemerkungen in einer kürzlich von ROSENBAUM veröffentlichten Mitteilung über das RAMAN-Spektrum und die Struktur des Aluminiumbromids werden unter Heranziehung der Ergebnisse an Al_2Cl_6 und Al_2J_6 besprochen. Es besteht kein Grund dafür, für Al_2Br_6 die Äthanstruktur (Symmetrie D_3) anzunehmen.

Anläßlich eines „Letter to the Editor“ von E. J. ROSENBAUM im August-Heft von „The Journal of Chemical Physics“ von 1940¹⁾, die den gegenwärtigen besonderen Umständen wegen erst vor 1 Monat, also nach dem Erscheinen unserer Abhandlung über die RAMAN-Spektren der flüssigen und festen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Aluminiums²⁾, zu unserer Kenntnis kam, möchten wir einige Bemerkungen machen.

ROSENBAUM bestimmte das RAMAN-Spektrum des flüssigen Aluminiumbromids bei 100° und fand die folgenden Frequenzen, die mit den unsrigen in Tabelle 1 vereinigt sind.

Tabelle 1. RAMAN-Linien des flüssigen Aluminiumbromids.

GERDING-SMIT	ROSENBAUM
73 (6b)	{ 67.0 (5b) 79.3 (5)
112 (3)	112.8 (5)
140 (5)	140.3 (5)
176 (2)	185 (0)
204 (10)	208.2 (10)
221 (0—1)	223 (1)
291 (0—1)	
407 (2—2)	407 (0d)
491 (3)	488 (1d)

Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, ist die Übereinstimmung zwischen unseren Messungen und denen von ROSENBAUM im allgemeinen gut. Nur gibt ROSENBAUM die von uns gefundene, sehr breite Linie $\Delta\tilde{\nu}$ 73 als aus zwei Linien ($\Delta\tilde{\nu}$ 67 und $\Delta\tilde{\nu}$ 79) aufgebaut an, während die von uns gefundene RAMAN-Linie $\Delta\tilde{\nu}$ 291 bei ihm fehlt.

¹⁾ E. J. ROSENBAUM, J. chem. Physics 8 (1940) 643. ²⁾ H. GERDING und E. SMIT, Z. physik. Chem. (B) 50 (1941) 171. Auf S. 179 dieser Abhandlung, A 3 und in der Tabelle 3, S. 182 soll es heißen: Punktgruppe D_3 statt C_3 und RAMAN-Effekt: 4 p und 6 $d p$ RAMAN-Linien.

ROSENBAUM, der keine Polarisationsmessungen an dieser Substanz oder an einer der verwandten Halogeniden ausgeführt hat, hält es für wahrscheinlich, daß die RAMAN-Frequenzen 407 und 488 keine Grundfrequenzen sind. Weiter könnte 185 ein Kombinations-ton aus 67 und 113 sein und 223 die Kombination von 140 und 79. Er behält auf diese Weise fünf Linien übrig (67·0, 79·3, 112·8, 140·3 und 208·2), die er — ohne eine definitive Entscheidung zu treffen — möglicherweise einem Molekül Al_2Br_6 mit Äthanstruktur (Symmetrie D_3 , freie Rotation um die $Al-Al$ -Bindung) zuordnen möchte. Wir bemerken hierzu zunächst, daß die RAMAN-Linien 407 und 491 bei uns zu intensiv sind, um sie mit einiger Wahrscheinlichkeit als Obertöne oder Kombinationstöne zu betrachten. Überdies sind die mit den genannten Linien analogen Linien auch in den RAMAN-Spektren vom Aluminiumchlorid und Aluminiumjodid vorhanden¹⁾. Nur die Frequenz 407 beim Bromid wäre eventuell als der erste Oberton der Frequenz 204, die zu einer sehr starken RAMAN-Linie führt, zu betrachten. Beim Aluminiumchlorid sind die betreffenden Frequenzen aber 506 und 340 und beim Aluminiumjodid 344 bzw. 146. Es kann also nicht davon die Rede sein 407 als ersten Oberton aufzufassen.

Die mit 185 beim Bromid analoge Linie beim Al_2Cl_6 tritt in dem RAMAN-Spektrum der letztgenannten Substanz ebenfalls auf, während die zwei Frequenzen 204 und 221 beim Aluminiumbromid, von uns als zwei der vier polarisierten RAMAN-Linien des Moleküls der Symmetrie D_{2h} gedeutet worden sind, die beim Aluminiumchlorid in dem RAMAN-Spektrum des flüssigen Zustandes zusammenfallen.

Es besteht also kein Grund dafür, angesichts der oben erwähnten Beobachtungen und der Polarisationsmessungen am Aluminiumchlorid, eine andere Struktur für das Aluminiumchlorid und die beiden anderen Verbindungen anzunehmen.

Anmerkung bei der Korrektur: Durch eine freundliche, schriftliche Mitteilung von Professor Dr. W. KAST wurde unsere Aufmerksamkeit noch auf eine Arbeit von H. BRODE, „Bestimmung der Atomabstände und Molekülstrukturen der *In*- und *Ga*-Halogenide mittels Elektronenbeugung“ (Ann. Physik (5) 37 (1940) 344) gelenkt, in die auch einige Resultate von Elektronenbeugungsversuchen an Al_2I_6 - und Al_2J_6 -Dämpfen mitgeteilt werden. BRODE kommt bei Betrachtung verschiedener Modelle schließlich zu einem Modell, das mit demjenigen von PALMER und ELLIOTT identisch ist. Auch die von uns für die Flüssigkeit abgeleitete Struktur für die Doppelmoleküle ist hiermit in bester Übereinstimmung. 1) Vgl. loc. cit., Note 2, Tabelle 1, S. 176.

Labor. für allgem. und anorgan. Chemie der Univ. Amsterdam. Nov. 1941.

Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten rhombischer Kristalle am Beispiel des Bleichlorids.

Von

M. Straumanis und J. Sauka.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 5. 1. 42.)

Zur Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten rhombischer Kristalle erweist es sich als zweckmäßig, die Arbeit in zwei Aufnahmegruppen aufzuteilen, wobei der Kristall einmal um die eine Achse, das zweite Mal um die andere Achse, die beide zueinander senkrecht stehen, gedreht wird. Zur Erzielung der höchsten Genauigkeit ist bei der Auswahl der Strahlung darauf zu achten, daß 1. die betreffenden Interferenzen unter möglichst kleinen φ -Winkeln erscheinen, und 2. daß die Koeffizienten zu dem Cosinus der φ -Winkel in den Formeln (2) und (6) ebenfalls möglichst klein ausfallen. Man gelangt dabei zu sehr gut reproduzierbaren Resultaten, wie das am Beispiel des $PbCl_2$ in den Tabellen 5 und 6 (S. 227/228) gezeigt ist. Letztere enthalten außer den Gitterkonstanten noch die Ausdehnungskoeffizienten, die Röntgengichte usw. Die Höhe des absoluten Wertes der Konstanten wird jedoch dadurch etwas unsicher, daß aus vier Konstanten, die zwei Aufnahmen um zwei verschiedene Richtungen liefern (z. B. a und b , b und c), die gemeinsamen (b) sich untereinander stärker unterscheiden, als das der für die anderen Konstanten angegebenen Fehlergrenze entspricht. Von einer Korrektur auf Brechung wurde deshalb Abstand genommen. Es wurde in Thermostaten nach der asymmetrischen Methode gearbeitet.

Einleitung.

Soweit uns aus der Literatur bekannt, sind bisher Präzisionsmessungen von Gitterkonstanten rhombischer Kristalle noch nicht unternommen worden. Das ist auch verständlich, denn es sind hier erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden. Da die genaue Bestimmung der Konstanten aus Pulveraufnahmen, der großen Linienzahl, der Überlagerungsmöglichkeiten und der Indizierungsunbestimmtheit wegen so gut wie ausgeschlossen ist, bleibt nur die Drehkristallmethode übrig, die aber erst in letzter Zeit zur Präzisionsmethode entwickelt worden ist¹⁾. Um alle drei Konstanten möglichst genau zu messen, sind zwei Präzisionsaufnahmen notwendig, indem der Kristall um zwei kristallographische Hauptachsen gedreht wird, was nicht

¹⁾ M. STRAUMANIS und A. LEVIŃŠ. Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Berlin: J. Springer 1940. S. 59.

mit allen Kristallen erfolgreich durchzuführen ist. Weiter muß die Länge der Strahlung so gewählt werden, daß wenigstens zwei Interferenzen unter möglichst kleinen φ -Winkeln (oder möglichst großen ϑ -Winkeln) erscheinen; hierbei ist zu beachten, daß nicht alle Interferenzen unter kleinsten φ -Winkeln für genaueste Messungen zu gebrauchen sind, wie das gleich erörtert werden soll. Alles dieses verursacht eine größere Arbeit, die z. B. gar nicht mit der zu vergleichen ist, die man zur genauen Feststellung der Gitterkonstanten kubischer Kristalle aufwenden muß. Sind die Gitterkonstanten bei mehreren Temperaturen bekannt, so ist es auch im Falle des rhombischen Kristalls möglich, die Ausdehnungskoeffizienten in Richtung der einzelnen Achsen zu bestimmen.

Für die Präzisionsmessungen wird natürlich nur der Äquator verwandt; der Ausgangspunkt der Berechnungen ist die BRAGGSche Formel für den rhombischen Kristall:

$$\sin \vartheta = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (1)$$

Je zwei Konstanten werden dabei aus den Indices $h_1 k_1 l_1$, $h_2 k_2 l_2$ und den Winkeln φ_1 und φ_2 berechnet. Rotiert z. B. während der Aufnahme der Kristall um die c -Achse, so können aus den beiden letzten Interferenzen und den entsprechenden φ -Winkeln zwei Gleichungen aufgestellt werden, deren Lösung die Konstanten a und b liefert. Die Formel zur Berechnung der a -Konstante nimmt dabei folgendes Aussehen an:

$$a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h_2^2 k_1^2 - h_1^2 k_2^2}{k_1^2 \cos^2 \varphi_2 - k_2^2 \cos^2 \varphi_1}} \quad (2)$$

Die Betrachtung der Formel zeigt, daß der partielle und auch der maximale Fehler der errechneten Konstante davon abhängt, wie genau die Winkel φ_1 und φ_2 bestimmt worden sind. Der Fehler vermindert sich, ebenso wie in anderen Fällen, mit der Verminderung der Winkel φ ($\cos!$) und mit der des Querschnittes des Kristalls senkrecht zur Rotationsachse, der 0.2 mm nicht überschreiten darf. Natürlich sind dabei auch alle anderen Vorsichtsmaßregeln zu beachten¹⁾. Weiter ist aus (2) zu sehen, daß die \cos der Winkel φ unter einem Index im Quadrat in die Formel eingehen. Infolgedessen werden die Fehler, die durch Vermessung von φ hineingebracht werden, durch den Index im Quadrat entsprechend vergrößert. Deshalb eignen sich solche Interferenzen zur genauen Berechnung z. B. von a (Formel (2)) nicht,

¹⁾ Siehe Fußnote 1, S. 219.

bei denen k_1 oder k_2 größer ausgefallen ist. Hieraus folgen die Hauptbedingungen zur genauesten Bestimmung von Gitterkonstanten rhombischer Kristalle: Es müssen nicht nur die Winkel φ_1 und φ_2 möglichst klein ausfallen, sondern es müssen die Interferenzen noch von Flächen stammen, deren Indices (Koeffizienten zu den $\cos \varphi$ in den Formeln) als kleine Zahlen eingehen. Der günstigste Fall tritt dann ein, wenn in (2) k_1 und k_2 gleich 1 ausfällt, was natürlich nur sehr selten zutreffen wird. Eine Fehlerrechnung zeigt, daß in solchem Fall die Messung eines φ -Winkels von etwa 7° nur mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0.1^\circ$ durchgeführt werden braucht, ohne das Resultat zu verschlechtern. Erfolgt aber die Messung mit höherer Genauigkeit, so können auch Interferenzen unter größeren φ -Winkeln mit Erfolg für die Rechnungen verwandt werden.

Selbstverständlich ist es auch möglich alle drei Konstanten aus einem einzigen Film zu berechnen, wenn der Kristall um die Richtung $[hkl]$ während der Aufnahme gedreht wird. Man bedarf hierzu dreier letzter Interferenzen um drei Gleichungen aufzustellen. Da sich hierbei alle schon genannten Schwierigkeiten noch verstärken — besonders störend wirkt aber die undichte Besetzung des Äquators —, so ist es zweckmäßiger, wie schon gesagt, die Arbeit in zwei Teile aufzuteilen.

Wie sich nun praktisch die Bestimmung der Konstanten und der Ausdehnungskoeffizienten gestaltet und welche Genauigkeit hierbei zu erreichen ist, soll jetzt am Beispiel des gut reflektierenden Bleichlorids gezeigt werden.

Die Herstellung des Präparates.

Das Bleichlorid wurde durch Hinzufügen von Salzsäure zu Mercks Bleinitrat dargestellt. Um zur möglichst reinen Verbindung zu gelangen, wurde der Niederschlag mehrfach aus heißem Wasser umkristallisiert. Das so erhaltene Präparat bestand aus gut ausgebildeten nadelartigen Kristallen, zwischen denen auch kleine, ganz kurze Exemplare zu finden waren¹⁾. Unter dem Präparationsmikroskop wurde zunächst ein schönes nadelartiges Kriställchen mit einem Querschnitt von etwa 0.1 mm ausgesucht, an die Nadel des Präparatträgers eines Goniometerkopfes angeklebt und die Nadelachse in die Rotationsachse eingestellt. Die ausgemessene Drehkristallaufnahme

¹⁾ P. GROTH, Chemische Kristallographie I, S. 219.

zeigte, daß man es mit der a -Achse zu tun hat. Die Größe der b - und c -Konstanten konnte somit aus dem Äquator der Präzisionsaufnahmen berechnet werden.

Um die a -Konstante zu bestimmen, wurde eins von den kurzen Kriställchen gewählt und senkrecht zur früheren Richtung (parallel zu c) an die Nadel des Präparatträgers geklebt. Der Durchmesser des Kriställchens senkrecht zur Rotationsachse betrug auch hier ungefähr 0.1 mm. Aus dem Äquator der Aufnahmen wurde die a -Konstante berechnet.

Das Ankleben der Kriställchen erfolgte am besten mit einer Lösung von künstlichem Harz E 1 (I.G. Farbenindustrie) in Aceton. Die zum Kleben viel bequemere alkoholische Schellacklösung wurde nicht verwandt, da die so befestigten Kristalle sich manchmal bei Aufnahme bei höheren Temperaturen dejustierten.

Die Gitterkonstanten des Bleichlörids sind schon früher durch mehrere Autoren bestimmt worden. So fand z. B. H. BRAEKKEN (und L. HARANG) folgende Zahlen¹⁾:

$$a = 4.525 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$b = 7.608 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

$$c = 9.030 \pm 0.002 \text{ \AA}$$

Die Auswahl der Strahlung und die Indizierung der Filme.

Die a -Konstante wurde aus dem Äquator der Filme, erhalten durch Aufnahme des um [001] rotierenden $PbCl_2$ -Kristalls, berechnet. Auf der Grundlage des in der Einleitung gesagten erwies sich die $Ni-K\alpha$ -Strahlung als am vorteilhaftesten. Die gemäß der asymmetrischen Methode in die Drehkristallkamera eingesetzten Filme wurden mit Hilfe des reziproken Gitters graphisch indiziert²⁾. Die durch den Äquator gehende reziproke Gitterebene ist in der Abb. 1 gezeigt. Daraus ist zu sehen, daß den zwei letzten Äquatorinterferenzen mit den Beugungswinkeln 87.4° und 78.67° (in Neugrad) die Indices 460 und 280 zukommen. Die graphische Darstellung zeigt, daß auch die Interferenz 090 in Frage kommen könnte, diese Möglichkeit ist jedoch durch die Gesetzmäßigkeit der Auslöschungen ausgeschlossen; auch die Berechnung zeigt, daß man mit dem Winkel 87.4° und 090 zu einer kleineren b -Konstante gelangt (7.59320 \AA statt 7.608).

¹⁾ H. BRAEKKEN und L. HARANG, Z. Kristallogr. **68** (1928) 123. F. D. MILES, Proc. Roy. Soc. London (A) **132** (1931) 266. H. BRAEKKEN, Z. Kristallogr. **83** (1932) 222. ²⁾ M. STRAUMANIS, Z. Kristallogr. **102** (1940) 448.

Schon schwieriger gestaltete sich die Indizierung der Filme, die bei Rotation des Kristalls um $[100]$ zur Berechnung von b und c hergestellt wurden. Als am vorteilhaftesten erwies sich hier die $Cu-K\alpha$ -Strahlung. Unter günstigen Beugungswinkeln erschienen dabei auf dem Äquator der Aufnahmen vier Doublette: $\vartheta = 91'2$, $88'0$, $84'8$ und $81'2''$ (gemessen wurden nur die a_1 -Linien). Da auf der Äquatorebene des reziproken Gitters keine gesetzmäßige Anordnung der Aus-

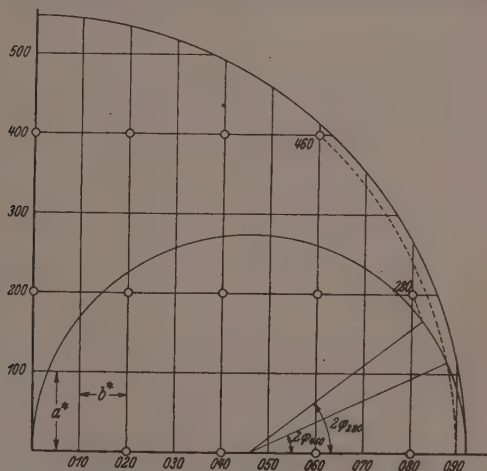


Abb. 1. Die Äquatorebene des reziproken Gitters des $PbCl_2$ bei Rotation des Kristalls um die c -Achse. Mit einem Kreis sind die reellen reziproken Gitterpunkte bezeichnet.

$$\varphi_{460} = 12'59'', \varphi_{280} = 21'33''.$$

lösungen erkannt werden konnte (Goniometeraufnahmen wurden nicht gemacht), so war es möglich den obigen Winkeln entsprechende, mehrere sich fast überlagernde Indices beizuordnen: den Glanzwinkeln $88'0$ und $81'2''$ entsprachen die Indices 078 und 03·11, 086 und 02·11, während die Interferenzen unter den Winkeln $91'2$ und $84'8''$ eindeutig mit 05·10 und 094 indiziert werden konnten. Die Berechnung zeigte, daß 03·11 und 02·11 ausgelöscht sind, da man z. B. für c aus 03·11 und 094 $9'050$ statt $9'030 \text{ \AA}$ und für b $7'525$ (aus 05·10 und 03·11) statt $7'608 \text{ \AA}$ erhält.

Die Gitterkonstante und Ausdehnungskoeffizient des $PbCl_2$ in Richtung der a -Achse.

Die Aufnahmen erfolgten im Wasser—Luft-Thermostaten bei drei verschiedenen sehr konstant gehaltenen Temperaturen¹⁾. Den beiden letzten, schon genannten Äquatorinterferenzen entsprechen die \cos der φ -Winkel:

$$\cos \varphi_1 = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \quad \text{und} \quad \cos \varphi_2 = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}}. \quad (3)$$

Durch Ausschluß von b erhält man aus (3) die Formel (2), da die l -Glieder wegfallen. Bei Benutzung von Ni -Strahlung und der beiden Interferenzen 460 und 280 erhält man zur Berechnung der a -Konstanten den Ausdruck:

$$a = \frac{1'65450}{2} \sqrt{\frac{2^2 \cdot 6^2 - 4^2 \cdot 8^2}{6^2 \cdot \cos^2 \varphi_2 - 8^2 \cdot \cos^2 \varphi_1}}. \quad (4)$$

Letztere sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Änderung der Gitterkonstante a des $PbCl_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur. $Ni-K\alpha_1$ -Strahlung.

Film Nr.	$t^\circ C$	φ^g		a in Å	a Mittelwert
		(460)	(280)		
1523	15°0	12°587	21°333	4'52404	4'52431
1524	15°0	12°611	21°339	4'52458	
1525	34°9	12°852	21°510	4'52725	4'52733
1526	34°9	12°824	21°469	4'52750	
1527	55°0	13°070	21°640	4'53037	4'53043
1528	55°0	13°041	21°603	4'53048	

Der ziemlich großen φ -Winkel und der ungünstigen k -Indices (siehe Formel (4)) ungeachtet, ist die Übereinstimmung der a -Konstanten zwischen zwei Aufnahmen bei derselben Temperatur in Betracht des rhombischen Kristalls als sehr befriedigend anzusehen.

Die Ausdehnungskoeffizienten α wurden nach der Formel (5) berechnet:

$$\alpha = \frac{a_{t_2} - a_{t_1}}{a_{t_1}(t_2 - t_1)} = \frac{\Delta a}{a_t \Delta t}. \quad (5)$$

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

¹⁾ Siehe Fußnote 1, S. 219.

Tabelle 2.

Linearer Ausdehnungskoeffizient α_1 des $PbCl_2$ in Richtung der a -Achse.

a Mittelwert	Δa	$t^\circ C$	Δt	$\alpha_1 \cdot 10^6$
4'52431	} 0'00302 0'00310	15'0		
4'52733		34'9	19'9	33'5
4'53043		55'0	20'1	34'1

Als Mittelwert für den Ausdehnungskoeffizienten α_1 erhält man also $33'8 \cdot 10^{-6}$.

Die Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten des $PbCl_2$ in Richtung der b - und c -Achsen.

Um Präzisionsfilme zur Berechnung der Konstanten und Koeffizienten in Richtung dieser Achsen zu erhalten, wurde der Kristall um [100] gedreht und die Aufnahmen ebenfalls bei drei Temperaturen im Thermostaten durchgeführt. Zur Berechnung von b und c lassen sich aus (3) die notwendigen Formeln ableiten:

$$b = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{k_2^2 l_1^2 - k_1^2 l_2^2}{l_1^2 \cos^2 \varphi_2 - l_2^2 \cos^2 \varphi_1}} \quad (6)$$

$$c = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{k_1^2 l_2^2 - k_2^2 l_1^2}{k_1^2 \cos^2 \varphi_2 - k_2^2 \cos^2 \varphi_1}} \quad (7)$$

Da auf den Aufnahmen die φ -Winkel ziemlich groß ausfielen und auch die zugehörigen Indices (siehe Tabelle 3) sich nicht als besonders günstig erwiesen, so wurden die Konstanten aus mehreren φ -Winkeln Kombinationen berechnet und dann daraus der Mittelwert gezogen.

Die b -Konstante könnte auch aus den ersten Aufnahmen (Tabelle 1), wo der Kristall um die c -Achse gedreht wurde, berechnet werden. Die Resultate fielen jedoch nicht besonders gut aus. Die Ursachen dieser Erscheinung wären in der schwereren Vermeßbarkeit der Interferenzen, da diese dort schwächer ausfielen, in den ziemlich großen φ -Winkeln und in der ungleichen Größe der gebrauchten Kristalle zu suchen. Die geänderte Strahlung könnte nicht der Unterschied in den b -Konstanten hervorrufen, wie das in einer besonderen Abhandlung über den Einfluß der gebrauchten Strahlung auf die Größe der Gitterkonstanten gezeigt worden ist¹⁾. Zur Berechnung von b wurden deswegen die besseren Aufnahmen, erhalten durch Rotation des Kristalls um die a -Achse, gewählt.

¹⁾ A. Ieviņš, M. Straumanis und K. Karlsons, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 347.

Tabelle 3. Änderung der b - und c -Konstanten in Abhängigkeit von der Temperatur. $Cu-K\alpha_1$ -Strahlung. Folgende Abkürzungen sind eingeführt: 1 ist die Interferenz 05'10; 2 — 078; 3 — 094 und 4 — 086. Die entsprechenden φ -Winkel sind unter denselben Zahlen 1 bis 4 in der Tabelle zu finden.

Film Nr.	$t^\circ C$	hkl	φ^g	Kombination	b in Å	c in Å
1517	15'0	1	8'845	1—2		9'02610
		2	11'975	1—4		9'02622
		3	15'219	2—3	7'60354	
		4	18'798	3—4	7'60377	
1518	15'0	1	8'858	1—2		9'02604
		2	11'998	1—4		9'02643
		3	15'220	2—3	7'60340	
		4	18'808	3—4	7'60354	
				Mittelwert:	7'60356	9'02620
1519	35'0	1	9'044	1—2		9'02910
		2	12'159	1—4		9'02944
		3	15'402	2—3	7'60928	
		4	18'921	3—4	7'60976	
1520	35'0	1	9'048	1—2		9'02912
		2	12'164	1—4		9'02942
		3	15'401	2—3	7'60922	
		4	18'927	3—4	7'60957	
				Mittelwert:	7'60946	9'02927
1540	55'0	1	9'246	1—2		9'03225
		2	12'346	1—4		9'03256
		3	15'586	2—3	7'61512	
		4	19'059	3—4	7'61553	
1541	55'0	1	9'243	1—2		9'03225
		2	12'341	1—4		9'03192
		3	15'583	2—3	7'61507	
		4	19'081	3—4	7'61477	
				Mittelwert:	7'61512	9'03225

Die Ausdehnungskoeffizienten in Richtung der b - und c -Achsen wurden ebenso, wie schon erwähnt, berechnet. Man findet sie in der Tabelle 4.

Tabelle 4. Ausdehnungskoeffizienten des $PbCl_2$ in Richtung der b - und c -Achsen (a_2 und a_3).

$t^\circ C$	Δt	b Mittelwert	Δb	$a_2 \cdot 10^6$	c Mittelwert	Δc	$a_3 \cdot 10^6$
15'0	20'0	7'60356	}	38'8	9'02620	}	17'0
35'0		7'60946			9'02927		
55'0	20'0	7'61512			9'03225		
			0'00590			0'00307	
			0'00566	37'2		0'00298	16'5

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient in Richtung (parallel) der b -Achse ist somit $\alpha_2 = 38'0 \cdot 10^{-6}$, parallel der c -Achse $\alpha_3 = 16'8 \cdot 10^{-6}$.

Aus den drei linearen Koeffizienten ist es möglich den kubischen (β) für $PbCl_2$ zu berechnen. Im Falle eines regulären Kristalls ist

$$\beta = 3 \alpha. \quad (8)$$

Der räumliche Ausdehnungskoeffizient für einen rhombischen Kristall wird daher lauten:

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3. \quad (9)$$

Eingesetzt erhält man für den Wert des räumlichen Ausdehnungskoeffizienten 0'0000886, eine Zahl, die sehr gut mit den Messungen von BAXTER und HAWKINS übereinstimmt, denn sie erhielten für β des $PbCl_2$ bei Temperaturen zwischen 0° und 50° C den Wert 0'000091).

Die Gitterkonstanten des $PbCl_2$ bei 18° , 20° und 25° C.

Die Ausdehnungskoeffizienten erlauben die Gitterkonstanten auf die gebräuchlichsten Temperaturen von 18° , 20° und 25° C zu reduzieren. Zunächst seien die in verschiedenen Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Konstanten auf 18° reduziert und in der Tabelle 5 nebeneinander gestellt. Die Bestimmungsgenauigkeit der Konstanten wird hierbei sichtbar:

Tabelle 5. Die Gitterkonstanten des $PbCl_2$, reduziert auf 18° C.

$$\alpha_1 = 33'8 \cdot 10^{-6}, \alpha_2 = 38'0 \cdot 10^{-6}, \alpha_3 = 16'8 \cdot 10^{-6}.$$

Temp.	a	a bei 18°	b	b bei 18°	c	c bei 18°
15.0	4'52431	4'52477	7'60356	7'60443	9'02620	9'02665
35.0	4'52733 *)	4'52474	7'60946	7'60454	9'02927	9'02669
55.0	4'53043	4'52476	7'61512	7'60442	9'03225	9'02665

$$\text{Mittelw.: } a_{18} = 4'52476$$

$$\pm 0'00002 \text{ \AA}$$

$$b_{18} = 7'60446$$

$$\pm 0'00008 \text{ \AA}$$

$$c_{18} = 9'02666$$

$$\pm 0'00003 \text{ \AA}$$

*) bei 34.9° C.

In der nächsten Tabelle findet man die Konstanten bei den übrigen Temperaturen und noch manche daraus berechenbaren Größen.

Auf pyknometrischem Wege wurde von BAXTER und HAWKINS¹⁾ die Dichte des $PbCl_2$ bei 25° C zu 5'885 ermittelt, was mit dem Röntgenwerte gut übereinstimmt.

¹⁾ G. P. BAXTER und C. F. HAWKINS, J. Amer. chem. Soc. 38 (1916) 270.

Tabelle 6. Die Mittelwerte der Konstanten a , b und c des $PbCl_2$, das Verhältnis $a:b:c$, das Volumen der Elementarzelle (in \AA^3) und die Röntgengichte.

		18° C	20° C	25° C
Konstanten	a	4'52476	4'52506	4'52583
	b	7'60446	7'60504	7'60648
	c	9'02666	9'02697	9'02772
$a:b:c$		0'59501:1:1'18702	0'59500:1:1'18697	0'59499:1:1'18684
Elementarvolumen		310'593	310'648	310'785
Röntgengichte . . .		5'9103	5'9092	5'9066

Wie aus den Tabellen ersichtlich, lassen sich Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten rhombischer Kristalle mit Erfolg durchführen, wenn auch die aufwendbare Arbeit größer ist als im Falle kubischer Kristalle. Die Genauigkeit der Bestimmungen ist dabei fast ebenso hoch wie im letzteren Fall, allerdings nur wenn die dazu notwendigen Bedingungen eingehalten werden. Indessen wird die absolute Größe der Konstanten etwas unsicher dadurch, daß aus vier Konstanten, die zwei Aufnahmen beim Drehen des Kristalls um zwei verschiedene Richtungen liefern (z. B. a und b , b und c) die gemeinsamen (b) sich voneinander stärker unterscheiden, als das der für die anderen Konstanten angegebenen Fehlergrenze entspricht (siehe Tabelle 5). Eine Korrektur der Gitterkonstanten auf Brechung wurde deshalb nicht durchgeführt. Die Größe der gefundenen Ausdehnungskoeffizienten wird jedoch durch die erwähnte Unstimmigkeit nicht beeinflußt.

Riga, Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands.

Quantentheoretische Rechnungen zum Problem des chinoiden Zustandes.

Von

F. Seel.

(Mit 3 Abbildungen und 4 Tabellen im Text.)

(Eingegangen am 9. 2. 42.)

Es wird die Elektronenkonfiguration des chinoiden Systems nach den in früheren Arbeiten von E. HÜCKEL benutzten quantentheoretischen Ansätzen und Methoden untersucht. Die Ergebnisse dieser Analyse ermöglichen nicht nur eine einwandfreie Entscheidung über die Existenzmöglichkeit der Benzochinone, sondern geben auch über die Anschaulichkeit der gebräuchlichen chemischen Strukturbilder hinausgehend eine vertiefte Erkenntnis vom Wesen und Ursprung der chemischen Eigenschaften der erörterten Verbindungen.

Die Sonderstellung der als „Chinone“ bezeichneten Di-oxo-Verbindungen innerhalb der „aromatischen“ Körperklasse, insbesondere die Tatsache, daß von den zunächst denkbaren drei Formen des Benzochinons die Metaform normalerweise nicht verifizierbar ist, veranlaßten zu einer Behandlung des Problems mittels einer der Näherungsmethoden der quantenmechanischen Valenztheorie. In der folgenden Arbeit wird das von MULLIKEN¹⁾ und HUND²⁾ entwickelte und hauptsächlich von E. HÜCKEL³⁾ auf ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe angewandte Verfahren benutzt.

Infolge der Voraussetzungen des Verfahrens werden der Berechnung die Xylylene (Methylenchinone)⁴⁾ zugrunde gelegt, welche, da sie dasselbe System konjugierter Doppelbindungen enthalten, eine gute Näherung an die Elektronenkonfiguration der eigentlichen Chinone erwarten lassen.

1. Entwicklung und Voraussetzungen der Berechnung.

Wir betrachten als wesentlich für das Zustandekommen der charakteristischen Eigenschaften der Chinone die π -Elektronen des Systems, welche restieren, nachdem wir die Atome des Moleküls

¹⁾ R. S. MULLIKEN, *Physic. Rev.* **32** (1928) 186, 761; **33** (1929) 730. ²⁾ F. HUND, *Z. Physik* **51** (1928) 759; **63** (1929) 719. ³⁾ E. HÜCKEL, *Z. Physik* **60** (1930) 423; **70** (1931) 204; **72** (1931) 310; **76** (1932) 628. ⁴⁾ Infolge spontaner Polymerisation sind diese Kohlenwasserstoffe selbst nicht darstellbar.

(also im Falle der Xylylene die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome) in der durch die chemische Konstitution geforderten Art durch je ein Paar von Valenzelektronen (σ -Elektronen) verbunden haben. Es sind das pro C -Atom 1 Elektron. Durch die Ladungsverteilung der π -Elektronen mit den Knoten der Eigenfunktionen in der Ebene der Atome werde die Anordnung sämtlicher C -Atome in einer Ebene stabilisiert.

Zum leichteren Verständnis und zur Ermöglichung der Beurteilung des Folgenden sei das sich an diese Vorstellungen anschließende mathematische Verfahren in dieser Stelle nochmals kurz entwickelt. Die Eigenfunktionen eines π -Elektrons χ_j werden durch Linearkombinationen der Eigenfunktionen ψ_k des Elektrons bei den einzelnen Atomen angenähert:

$$\chi_j = \sum_{k=1}^n c_{jk} \psi_k. \quad (1)$$

Der Koeffizient c_{jk} drückt dabei aus, wie die Atomfunktion ψ_k am Aufbau der Funktion χ_j beteiligt ist, welche den stationären Zustand mit der Quantenzahl j beschreibt.

Führen wir die Störungsrechnung in erster Näherung durch, so ist in bekannter Weise zu setzen

$$\sum c_{jk} \int \psi_k (H - \Delta W_j) \psi_l d\tau = 0,$$

was folgendes Gleichungssystem ergibt

$$\sum c_{jk} (H_{kl} - \Delta W_j d_{kl}) = 0 \quad (2)$$

und wobei H_{kl} und d_{kl} die Integrale bedeuten

$$H_{kl} = \int \psi_k H \psi_l d\tau, \quad d_{kl} = \int \psi_k \psi_l d\tau.$$

H ist der HAMILTON-Operator, welcher die innerhalb des Systems wirkenden Kräfte in der in der Quantenmechanik üblichen Weise darstellt. ΔW_j sind die zu χ_j gehörigen Energiestörungen, welche sich infolge des Übereinandergreifens der Potentialfelder und Eigenfunktionen benachbarter Atome ergeben. Das homogene und lineare Gleichungssystem (2) besitzt nur für n Werte des Parameters ΔW_j (Eigenwerte) Lösungen, dabei ist in unserem Falle n gleich der Anzahl der C -Atome, welche π -Elektronen besitzen. Jedes Lösungssystem legt nach Gleichung (1) eine Eigenfunktion fest, die zu dem Energiewert ΔW_j gehört.

An dieser Stelle ist eine Vereinfachung nötig, da die weitere Behandlung des Gleichungssystems (2) die Kenntnis der dort auf-

tretenden Matrixelemente H_{kl} und d_{kl} erfordert. Unter Vernachlässigung der Austauschwirkungen werden die Eigenfunktionen und Eigenwerte der π -Elektronen im Felde der Kerne und der übrigen Elektronen im Sinne der für Atome von HARTREE¹⁾ entwickelten Methode bestimmt. Ist V der wirkliche Verlauf des HARTREE-Potentials und V_k der gedachte Potentialverlauf, welcher vom k ten Atom herrührt, so wird

$$H = V - V_k.$$

Man betrachtet nun für die Wechselwirkung benachbarter Atome (k und $k \pm 1$) die positiven Größen als maßgebend:

$$\alpha = -H_{kk} = -\int (V - V_k) \psi_k^2 d\tau \quad (\text{COULOMBSche Wechselwirkung})$$

für $l = k \pm 1$:

$$\beta = -H_{kl} = -\int (V - V_k) \psi_k \psi_l d\tau \quad (\text{Resonanzwechselwirkung})$$

und vernachlässigt die Wechselwirkung nicht benachbarter Atome, so daß also wird

$$H_{kl} = 0 \quad \text{für } l \neq k, \quad k \pm 1.$$

Die Größen α und β sind für sämtliche C -Atome als gleich angenommen. Es ist dabei $|\alpha| \ll |\beta|$. Für die endständigen C -Atome müßte man eigentlich einen etwas anderen α -Wert annehmen wie für die übrigen; ebenso wäre bei den von drei C -Atomen umgebenen Atomen mit anderem α und β zu rechnen. Indessen wird von diesen Komplikationen abgesehen.

Aus den Orthogonalitäts- und Normierungsbedingungen der ψ -Funktionen ergibt sich ferner

$$d_{kl} = \begin{cases} 0 & \text{für } k \neq l \\ 1 & \text{,, } k = l. \end{cases}$$

Nach diesen Angaben läßt sich nach Vorschrift (2) leicht das Säkularproblem aufstellen. Den Grundzustand des Moleküls erhält man nach Berechnung der Energien ΔW_j durch Besetzung der Elektronenzustände j in ihrer energetischen Reihenfolge nach dem PAULI-Prinzip. Da ΔW_j in der Form

$$\Delta W_j = -\alpha + \varrho \beta$$

erscheint (ϱ ist dabei ein Zahlenkoeffizient), empfiehlt es sich den Resonanzanteil der Energiestörung

$$\eta = \varrho \beta$$

gesondert zu betrachten. Er sei kurz als Kopplungsenergie der π -Elek-

¹⁾ D. R. HARTREE, Proc. Cambridge philos. Soc. 24 (1928) 89, 426.

tronen bezeichnet. Negative Werte von η entsprechen einer bindenden, positive Werte einer lockernden Wirkung des betreffenden Elektrons.

Es erscheint angebracht, neben den Energien der stationären Elektronenzustände auch die Eigenfunktionen zu betrachten, welche durch Gleichung (1) gegeben sind. Die Berechnung der Koeffizienten c_{jk} erfolgt nach Berechnung von η aus der Säkularmatrix. Normiert man durch die Forderung

$$\sum_k c_{jk}^2 = 1,$$

so gibt c_{jk}^2 die statistische Ladungsverteilung der π -Elektronen an. Es gilt dann ferner auch

$$2 \sum_{j=1}^{j=n/2} c_{jk}^2 = 1,$$

d. h. es ist die Summe der Elektronendichten jedes besetzten Elektronenzustandes des Molekülgrundzustandes bei jedem Atom wieder gleich Eins.

Für den Anteil eines π -Elektrons an der Bindung zwischen zwei benachbarten Atomen k, l ist das Produkt

$$-2\beta c_{jk} c_{jl}$$

maßgebend, dabei bedeuten negative Werte wieder eine Bindung, positive eine Lockerung zwischen beiden Atomen. Es ist dementsprechend bei festgehaltenem k, l

$$-2\beta \sum_j c_{jk} c_{jl}$$

die gesamte Kopplungsenergie der π -Elektronen zwischen zwei benachbarten Atomen k, l und

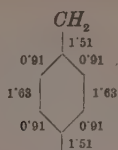
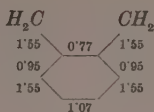
$$-2\beta \sum_{k,l} c_{jk} c_{jl} = \eta_j$$

wieder der Resonanzanteil der Energiestörung.

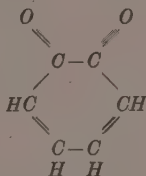
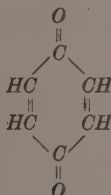
(Die Aufstellung der Säkularprobleme und die Durchführung ihrer Auflösung sowie die Berechnung der Koeffizienten c_{jk} erfolgt im mathematischen Teil. Dort ist auch eine bildliche Darstellung der Eigenfunktionen der Xylylene gegeben.)

2. Resultate der Berechnungen und Diskussion im Zusammenhang mit dem chemischen Verhalten der Chinone.

a) *p*- und *o*-Chinon. Nach der Berechnung der Kopplungsenergie der π -Elektronen und der Koeffizienten aus dem aufgestellten Säkularproblem ergibt sich folgende Verteilung der Bindungsenergie der acht molekularen Elektronen des *p*- und *o*-Xylylens:

*p*-Xylylen*o*-Xylylen

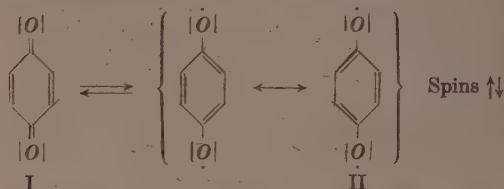
Man findet auf den ersten Blick eine gute Übereinstimmung mit den gebräuchlichen Formelbildern für *p*- und *o*-Chinon:



insofern, als die Maxima der Bindungsenergien mit den Doppelbindungen zusammenfallen. Allerdings sind die π -Elektronen keineswegs zwischen den durch Doppelbindungen verbundenen Atomen lokalisiert, ihre Eigenfunktionen erstrecken sich mit endlichen Koeffizienten über das ganze Molekül. Eine Lokalisierung der Doppelbindung ist deshalb auch nicht streng möglich, es kommt ihr nur eine beschränkte Bedeutung zu.

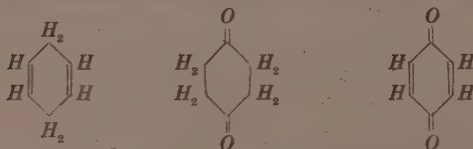
Eine strenge Darstellung der gefundenen Verhältnisse ist nun mittels unserer gebräuchlichen Formelschreibweise also nicht mehr möglich, denn, wenn man nicht auf die Anschaulichkeit eines unteilbaren Valenzstriches verzichten wollte, gestattet sie nur die Darstellung lokalisierter Bindungen. Damit sind wir aber gezwungen die tatsächlichen Verhältnisse so gut als möglich durch die gegebenen Mittel zu interpretieren. Notfalls können zwei oder auch mehr solcher Interpretationen aufgestellt werden und man kann dann den wahren Zustand als Mittelwert derselben beschreiben (Mesomerie). Von allen diesen Formeln, welche im einzelnen natürlich das Gesamtverhalten eines Moleküls nur unvollkommen charakterisieren können, wird man dann jeweils diejenige wählen, welche das gerade ins Auge gefaßte Verhalten der Verbindung am besten wiedergibt. Im Interesse einer brauchbaren Arbeitstheorie ist die Zahl der mesomeren Formeln möglichst zu beschränken.

Im Falle der Chinone kann man den tatsächlichen Zustand des Moleküls durch eine Mesomerie zwischen den durch die Formeln (I) und (II) wiedergegebenen Zuständen beschreiben:

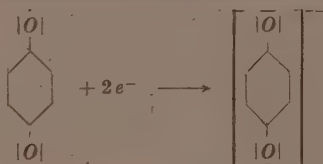


Ganz entsprechendes würde für das *o*-Chinon gelten. Daß die gebräuchliche Formel (I) keineswegs allein genügt, um die Eigenschaften der besprochenen Verbindungen vollständig und eindeutig zu beschreiben, zeigt die Tatsache, daß die Chinone keineswegs zu den hydroaromatischen Körpern in Beziehung stehen, sondern vielmehr zu den aromatischen. Das Verhalten der Chinone weicht ganz erheblich von der reinen Überlagerung der Eigenschaften des Cyclohexadiens und des Cyclohexandions, also dem Resultat der folgenden Gleichung ab:

Cyclo-hexa-dien + Cyclo-hexan-dion = Diketo-dihydro-benzol

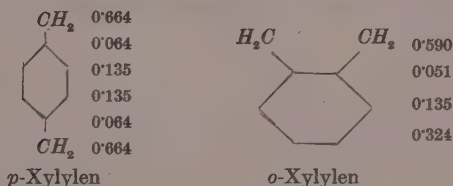


Die Formulierung (II) (wobei man sich die Spins der beiden einzeln lokalisierten Elektronen als antiparallel vorzustellen hat) zeigt dagegen gut die Beziehung zu dem aromatischen System. Der Übergang des chinoiden in den benzoiden Zustand — welcher eine Reduktion bedeutet — läßt sich hierbei besonders anschaulich darstellen:



Allerdings kann diese Formel allein ebensowenig wie die erste als der Wirklichkeit entsprechend angesehen werden; denn sie enthält bereits das benzoide System, während das chinoide System jedoch immer noch wesentlich davon verschieden ist. Außerdem kann sie die Nicht-Existenz von *m*-Chinonen nicht erklären.

Schließlich sei noch die Dichteverteilung des höchsten besetzten Zustandes der beiden Xylylene gegeben (es ist dabei entsprechend der doppelten Besetzung auf 2 normiert).



Man sieht, daß in beiden Fällen ungefähr zwei Drittel der Ladung des Elektronenpaares sich an den Methylen-*C*-Atomen befindet. Bei den Chinonen würde entsprechendes für die *O*-Atome gelten. Betrachtet man den höchsten besetzten bzw. den tiefsten freien Elektronenzustand (beide haben in unserem Falle dieselbe Dichteverteilung) als von primärer Bedeutung für die Reaktionsfähigkeit einer Verbindung, so erklärt sich hieraus zwanglos, warum bei den Chinonen fast alle Reaktionen primär über die Sauerstoffatome verlaufen. Wenn man diese Verhältnisse in einer Formel besonders versinnbildlichen will, so kann man hierzu, wie wohl leicht ersichtlich ist, in besonderem Maße die angegebene Formulierung (II) heranziehen.

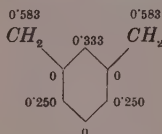
b) *m*-Chinon. Nach der gegebenen Betrachtung der *p*- und *o*-Xylylene bzw. -Chinone wird eine Behandlung der Frage der hypothetischen *m*-Chinone erhöhtes Interesse beanspruchen, insbesondere, da nach unseren quantentheoretischen Erkenntnissen die Lokalisierung der Doppelbindung ihre Bedeutung verloren hat, wobei diese Lokalisierung aber gerade in den gebräuchlichen Strukturbildern die Irrealität von *m*-Chinonen in anschaulicher Weise plausibel gemacht hatte.

Die Verteilung der Bindungsanteile der π -Elektronen des *m*-Xylylens zeigt, daß das eigentümliche Oszillieren derselben bei der *o*- und *p*-Verbindung hier fast ganz verschwindet, was der Un-

möglichkeit einer Schreibweise desselben mit konjugierten Doppelbindungen entspricht:



Die Ladungsverteilung des höchsten besetzten Elektronenzustandes ergibt wiederum die größte Ladungsdichte bei den Methylen-C-Atomen:



Die Kopplungsenergie dieser Elektronen ist jedoch (wie bei Radikalen) gleich Null. Dazu kommt noch die neue Tatsache, daß dieser Energiestufe zwei verschiedene Elektronenverteilungen zukommen. Die oben angegebene Ladungsverteilung (welche die Matrixgleichung nicht erfüllt) setzt sich additiv aus zwei Ladungsverteilungen zusammen, was durch Summierung der Ladungsdichten sämtlicher besetzter Elektronenzustände bewiesen werden kann ($\sum_j c_{jk}^2 = 1$).

Weiterhin ergibt sich, daß diese beiden Elektronenwellen mit den höchsten besetzten Elektronenzuständen der beiden (fiktiven) Radikale (Penta-dien-yl und Hepta-trien-yl identisch sind. Hierdurch ist die Nichtexistenz einfacher meta-chinoider Körper erklärt.

Für „*m*-Chinoide“ gelten also dieselben Existenzbedingungen wie für die freien Radikale selbst. Die quantentheoretische Behandlung des Problems der freien Radikale¹⁾ gibt nun einen Weg zur Realisierung solcher Systeme an; es ist dieser durch die Einführung aromatischer Reste (Vergrößerung des ebenen ungesättigten Systems und damit Vergrößerung der „Resonanzenergie“) gegeben. In Analogie zum Sauerstoffmolekül läßt der zweifach entartete und nur zweifach besetzte höchste Elektronenzustand der *m*-Chinoide Paramagnetismus erwarten; *m*-Chinoide werden sich also auch magnetisch wie Radikale verhalten. Diese Erwartungen werden durch das von SCHLENK²⁾ dar-

¹⁾ Vgl. E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. 43 (1937) 827.

²⁾ W. SCHLENK, Ber.

dtsh. chem. Ges. 48 (1915) 721.

gestellte mm'-Bistriphenyl-methyl auch experimentell vollkommen bestätigt¹⁾).

c) Qualitativ-energetische Betrachtungen zur Bildungstendenz des chinoiden Systems. Es sei an dieser Stelle folgende Übersicht über die Resonanzenergie der drei chinoiden Systeme gebracht:

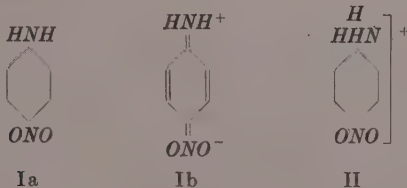
Tabelle 1.

	Gesamte Kopplungsenergie im Grundzustande	Mittlere	Kopplungs- energie des höchsten besetzten	Zahl der Elektronen	Zahl der freien Plätze Zustandes
<i>o</i> -Xylylen . .	9'956 β	1'245 β	0'295 β	2	0
<i>m</i> -Xylylen . .	9'430 β	1'179 β	0 β	2	2
<i>p</i> -Xylylen . .	9'926 β	1'241 β	0'311 β	2	0
Äthylen ²⁾ . .	2 β	1 β	1 β	2	0
Benzol ³⁾ . .	8 β	1'333 β	1 β	4	0

Aus experimentellen Daten ergibt sich der Wert von β im Mittel zu etwa 18 bis 20 kcal/mol³⁾. Bei dem in unseren Berechnungen erreichten Näherungsgrad wäre es jedoch unseres Erachtens noch verfrüht, bereits quantitative Untersuchungen anzustellen.

Tatsächlich besitzt der Chemiker, welchen diese Fragen naturgemäß am meisten interessieren, bereits experimentell eine Reihe von Möglichkeiten um die Bildungstendenz des chinoiden Systems z. B. schon rein visuell abzuschätzen. Es sei hier nur ein Fall herausgegriffen.

Das wahre Verhalten der Nitraniline kann z. B. bei der *p*-Verbindung nur durch eine Mesomerie zwischen den beiden Formen (Ia) und (Ib) beschrieben werden.



¹⁾ E. MÜLLER und W. BUNGE, Ber. dtsch. chem. Ges. 69 (1936) 2169.

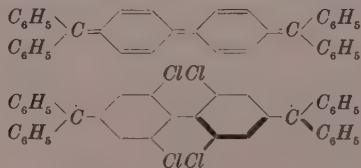
²⁾ E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. 43 (1937) 752.

³⁾ E. HÜCKEL, loc. cit.

Für die Salze (II) scheidet eine chinoide Formulierung natürlich aus. Setzt man nun den chinoiden Anteil als wesentlich für die freien Nitraniline voraus, so muß die Bildungstendenz derselben aus ihren Salzen eine Abschätzung der Bildungstendenz der drei chinoiden Systeme ermöglichen. Aus der angeführten Tabelle ist zu ersehen, daß der Resonanzeffekt hierfür die Reihenfolge $o > p > m$ vorsieht. Tatsächlich ist auch die Hydrolysenbeständigkeit der Hydrochloride der drei Nitraniline ($[NO_2C_6H_4NH_3]Cl$) in der Folge $o < p < m$ abgestuft. Ganz Entsprechendes läßt sich natürlich auch für die Acidität der Nitrophenole ableiten, deren Anion ebenfalls chinoid formuliert werden kann: elektrolytische Dissoziationskonstante

$$o > p > m = 6.8 > 6.5 > 1.0 \cdot 10^{-8} \text{ } ^1).$$

Die von der Quantentheorie geforderte Voraussetzung, daß im chinoiden System sämtliche Atome, welche π -Elektronen besitzen, in einer Ebene liegen müssen, ließ sich ebenfalls chemisch-experimentell nachweisen. *pp'*-Bis-triphenyl-methyl²⁾ erwies sich durch magnetochemische Untersuchungen als Diphenochinon-Derivat. Verhindert man jedoch durch Substitution in den *o*-Stellungen des Diphenylsystems die Ausbildung eines ebenen Komplexes, so kann sich der chinoide Zustand nicht ausbilden, das resultierende Molekül zeigt vielmehr die Eigenschaften eines Di-radikals³⁾.



Schon aus diesen kurzen Andeutungen dürfte sich jedenfalls ergeben, daß die dargelegten, nach rein quantentheoretischen Rechnungen gewonnenen Ergebnisse für die Erklärung äußerst mannigfaltiger chemischer Tatsachen Anregung geben können. Es hat sich auch gezeigt, daß die quantentheoretisch-mathematische Behandlung uns weit mehr zu sagen vermag, wie die Molekülmodelle der gebräuchlichen Valenzstrichformeln. Allerdings kann es sich tatsächlich auch

¹⁾ A. F. HOLLEMAN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **21**, 444.
und I. MÜLLER-RODLOFF, Liebigs Ann. Chem. **517** (1935) 134.
und H. NEUHOFF, Naturwiss. **25** (1937) 554.

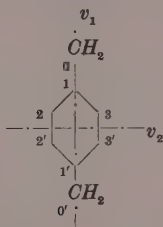
²⁾ E. MÜLLER

³⁾ E. MÜLLER

hier bis jetzt nur um ein mathematisches Modell handeln, denn die immerhin sehr wesentlichen Vereinfachungen in der Berechnung, wie z. B. die Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung, Durchführung der Störungsrechnung in erster Näherung usw. führen zu einer nur qualitativen Gültigkeit des angewandten Verfahrens.

3. Mathematischer Teil.

a) *p*-Xylylen: Wir legen durch das Molekül die beiden Symmetrieebenen v_1 und v_2 und numerieren die Atome wie angegeben.



Die Säkularmatrix lautet:

	ψ_0	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ'_0	ψ'_1	ψ'_2	ψ'_3
ψ_0	ϱ	1	0	0	0	0	0	0
ψ_1	1	ϱ	1	1	0	0	0	0
ψ_2	0	1	ϱ	0	0	1	0	0
ψ_3	0	1	0	ϱ	1	0	0	0
ψ'_0	0	0	0	1	ϱ	0	1	0
ψ'_1	0	0	1	0	0	ϱ	1	0
ψ'_2	0	0	0	0	1	1	ϱ	1
ψ'_3	0	0	0	0	0	1	1	ϱ

Wir reduzieren durch Einführung der normierten Eigenfunktionen, die den Klassen vom Spiegelungscharakter $++$, $+-$, $-+$, $---$ in bezug auf die Ebenen v_1 , v_2 angehören:

$$\begin{aligned}
 (+, +) \psi_{++}^{(0)} &= \frac{\psi_0 + \psi'_0}{\sqrt{2}} & (+, -) \psi_{+-}^{(0)} &= \frac{\psi_0 - \psi'_0}{\sqrt{2}} \\
 \psi_{++}^{(1)} &= \frac{\psi_1 + \psi'_1}{\sqrt{2}} & \psi_{+-}^{(1)} &= \frac{\psi_1 - \psi'_1}{\sqrt{2}} \\
 \psi_{+-}^{(2,3)} &= \frac{1}{2}(\psi_2 + \psi_3 + \psi'_2 + \psi'_3) & \psi_{+-}^{(2,3)} &= \frac{1}{2}(\psi_2 - \psi_3 + \psi'_2 - \psi'_3) \\
 (-, +) \psi_{-+}^{(2,3)} &= \frac{1}{2}((\psi_2 + \psi_3) - (\psi'_2 + \psi'_3)) & (-, -) \psi_{--}^{(2,3)} &= \frac{1}{2}((\psi_2 - \psi_3) - (\psi'_2 - \psi'_3)).
 \end{aligned}$$

Es ergeben sich dann die Matrixgleichungen

$$(+, \pm) \begin{vmatrix} \varrho & 1 & 0 \\ 1 & \varrho & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & \varrho \pm 1 \end{vmatrix} = 0,$$

$$(-, \pm) \quad \varrho \pm 1 = 0,$$

und für ϱ_j , den Koeffizienten des Resonanzanteiles der Energiestörung die Gleichungen

$$\varrho^3 \pm \varrho^2 - 3\varrho \mp 1 = 0$$

$$\varrho \pm 1 = 0.$$

Nachstehend ist eine figürliche Darstellung der Eigenfunktionen des *p*-Xylylens gegeben. In der Abbildung sind die eingezeichneten Linien die (schematisch dargestellten) Schnittlinien der Knotenflächen mit der Ebene des Moleküls, welche selbst eine Knotenfläche ist. Die Knotenflächen trennen Gebiete positiver und negativer Werte der Eigenfunktionen (schraffiert bzw. nicht schraffiert). Die verschiedenen Zustände sind charakterisiert durch die Angabe der Spiegelungssymmetrie in bezug auf die Ebenen v_1 und v_2 und die Zahl der Knotenflächen (außer der in der Molekülebene gelegenen). Unter den Bildern stehen die zugehörigen Eigenwerte abzüglich der COULOMBSchen Wechselwirkung.

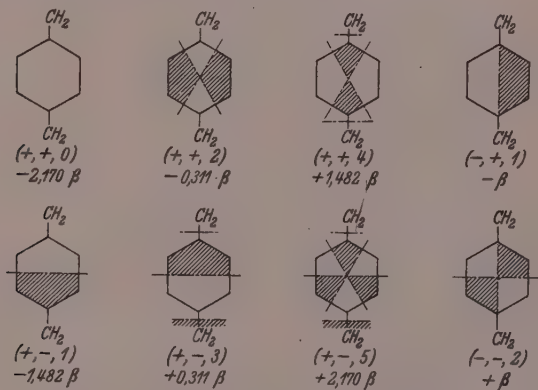


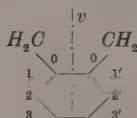
Abb. 1. Elektronenzustände des *p*-Xylylens.

Die Verteilung der Elektronendichte in den einzelnen besetzten Zuständen ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Tabelle 2. Ladungsverteilung der Elektronenzustände des *p*-Xylylens.

	$(+, +, 0)^2$	$(+, -, 1)^2$	$(-, +, 1)^2$	$(+, +, 2)^2$	Σj
C_0	0'040	0'128	0	0'332	1'000
C_1	0'187	0'281	0	0'032	1'000
C_2C_3	0'137	0'046	0'250	0'067	1'000
C_2C_3	0'137	0'046	0'250	0'067	1'000
C'_1	0'187	0'281	0	0'032	1'000
C'_0	0'040	0'128	0	0'332	1'000

b) *o*-Xylylen.



Aus dem Säkularproblem erhält man auf dem beim *p*-Xylylen angegebenen Wege die reduzierten Matrixgleichungen:

$$(\pm) \begin{vmatrix} \varrho & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \varrho \pm 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \varrho & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \varrho \pm 1 \end{vmatrix} = 0$$

und $\varrho^4 \pm 2\varrho^3 - 2\varrho^2 \mp 3\varrho + 1 = 0$, $\varrho = \frac{1}{2} (\mp 1 \mp \sqrt{7 \pm \sqrt{5}})$.

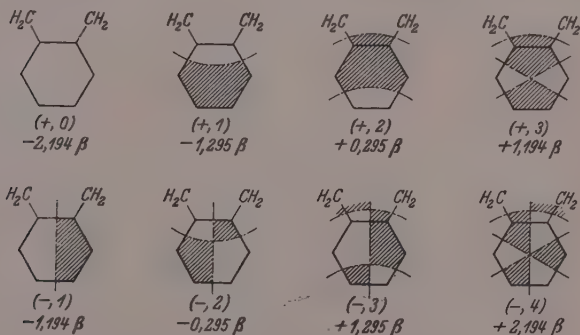
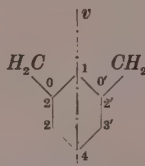


Abb. 2. Eigenzustände des *o*-Xylylens.

Tabelle 3. Ladungsverteilung der Eigenzustände des *o*-Xylylens.

	(+, 0) ²	(+, 1) ²	(-, 1) ²	(-, 2) ²	Σj
$C_0 C'_0 \dots$	0'049	0'067	0'089	0'295	1'000
$C_1 C'_1 \dots$	0'234	0'113	0'128	0'025	1'000
$C_2 C'_2 \dots$	0'128	0'025	0'234	0'113	1'000
$C_3 C'_3 \dots$	0'089	0'295	0'049	0'067	1'000

c) *m*-Xylylen.

Durch Reduktion der Säkularmatrix ergeben sich die Matrixgleichungen:

$$\begin{aligned}
 (+) \quad & \begin{vmatrix} \varrho & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \varrho & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 1 & \sqrt{2} & \varrho & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \varrho & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & \varrho \end{vmatrix} = 0, \\
 (-) \quad & \begin{vmatrix} \varrho & 1 & 0 \\ 1 & \varrho & 1 \\ 0 & 1 & \varrho \end{vmatrix} = 0,
 \end{aligned}$$

daraus: $\varrho^5 - 6\varrho^3 + 6\varrho = 0$, $\varrho = 0$, $\varrho = \mp \sqrt{3 \pm \sqrt{3}}$,
 $\varrho^3 - 2\varrho = 0$, $\varrho = 0$, $\varrho = \mp \sqrt{3}$.

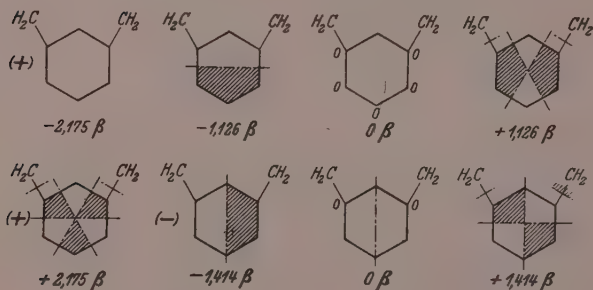
Abb. 3. Molekulare Elektronenzustände des *m*-Xylylens.

Tabelle 4.
Dichteverteilung der Eigenzustände des *m*-Xylylens.

	$(+, 0)^a$	$(-, 1)^2$	$(+, 1)^3$	$0(+)^4$	$0(-)^5$	Σj
$C_0 C'_0 \dots$	0'042	0'125	0'042	0'333	0'250	1'001
$C_1 \dots$	0'167	0	0'167	0'333	0	1'001
$C_2 C'_2 \dots$	0'197	0'250	0'053	0	0	1'000
$C_3 C'_3 \dots$	0'125	0'125	0'125	0	0'250	1'000
$C_4 \dots$	0'106	0	0'394	0	0	1'000

München, Anorganisch-Chemisches und Physikalisch-Chemisches Institut
der Technischen Hochschule.

Aufruf
zur Sammlung des Robert-Mayer-Nachlasses.

In diesem Jahr jährt sich zum hundertsten Male der Tag, an dem Robert Mayer mit seiner Arbeit in Liebigs Annalen die Fachwelt mit dem Energieprinzip, durch das eine entscheidende, bis in die Gegenwart ungemindert fortwirkende Leistung auf dem Gebiet der Naturwissenschaften vollbracht wurde, bekanntgemacht hat. Die Ehrung, die aus diesem Anlaß Robert Mayer erwiesen werden soll, soll nicht zuletzt in einer Neubelebung der Robert-Mayer-Forschung einen sichtbaren und bleibenden Ausdruck finden. Es gilt, das verstreut vorhandene Geistesgut des Forschers und Menschen Mayer, sei es in Form von Briefen, von Berichten, Manuskripten oder sonstigen Aufzeichnungen, zu sammeln und der Auswertung zuzuführen.

Die offiziell eingesetzte Schriftwaltung der Robert-Mayer-Gedenkschrift wendet sich demzufolge an die Öffentlichkeit mit der Bitte um tätige Mitwirkung. Jeder, der von ungehobenem Material über Robert Mayer weiß, wird gebeten, an die Anschrift der

Robert-Mayer-Gedenkschrift, Berlin W 35, Tiergartenstr. 10
(Gmelin-Handbuch)

Kenntnis zu geben.

Berlin, den 6. Februar 1942.

Dr. Pietsch. Dr. Schimank.

Kristallitorientierung in Anlaufschichten.

Von

Georg-Maria Schwab.

(Mit 19 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 1. 42.)

Es werden röntgenographisch die Schichten untersucht, die auf Silber, Kupfer und Blei sowie auf Silberhalogeniden bei verschiedenen Anlaufreaktionen entstehen, und in einigen Fällen gesetzmäßige Gitterorientierungen in der Anlaufschicht nach kristallographischen Richtungen des Grundmaterials festgestellt. Bedingung für solche Orientierungen ist nach dem vorliegenden Material neben Zunahme des Molekularvolumens das Aufeinanderpassen bestimmter Abstände beider Gitter innerhalb $< 6\%$. Bei der gegenseitigen Überführung der Silberhalogenide ineinander werden auffallende Einzelheiten beobachtet.

Einleitung.

Unter „Anlaufvorgängen“ wollen wir in dieser Mitteilung, übereinstimmend mit der von W. JOST¹⁾ gegebenen Definition, Vorgänge verstehen, bei denen eine Schicht festen Reaktionsproduktes an der Grenze zweier Phasen gebildet wird, von denen die eine im allgemeinen fest ist. Wir interessieren uns für die wenig bearbeitete Frage, wie bei solchen Vorgängen die entstehende Schicht strukturiert bzw. texturiert ist. JOST²⁾ hebt hervor, daß eine eventuell durch irgendwelche Zustände des Grundmaterials hervorgebrachte Orientierung der Kristallite wegen der Richtungsabhängigkeit der Diffusion im Gitter die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen kann, wenn die Kristalle nicht regulär sind. THIESSEN und SCHÜTZ³⁾ zeigen sogar für das reguläre Cu_2O auf regulärem Kupfer, daß die Anlaufgeschwindigkeit auf verschiedenen kristallographischen Ebenen verschieden ist und daß dies auf einer verschiedenen Orientierung der Oxydulkristallite zur Unterlage beruht (siehe weiter unten).

Die wenigen in der Literatur vorliegenden Feststellungen kristallographischer Orientierung von Anlaufschichten beziehen sich, soweit

¹⁾ W. JOST, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Dresden und Leipzig 1937. S. 141f. ²⁾ W. JOST, loc. cit., S. 169. ³⁾ P. A. THIESSEN und H. SCHÜTZ, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 35.

wir finden konnten, sämtlich auf Oxyde, und zwar Cu_2O ¹⁾, MoO_3 ²⁾, PdO ³⁾, FeO ⁴⁾, Fe_3O_4 ⁵⁾ (Orientierung nur nach der Oberflächenrichtung), ZnO ⁶⁾, MgO ⁶⁾. Es hat sich im allgemeinen herausgestellt, daß in gewissen Fällen (wir führen hier nur die wenigen positiven auf) ein orientierter Anlauf eintritt, wenn eine gewisse Übereinstimmung in Gitterabständen, Besetzungsdichten oder -anordnungen von Ebenen zwischen Muttersubstanz und Oxyd vorliegt oder auch durch Gitterdeformation⁶⁾ erzwungen werden kann. Im Gegensatz zu diesen Untersuchungen beschäftigt sich die vorliegende Mitteilung mit der Frage nach solchen Orientierungen bei den für die Theorie und Kinetik der Anlaufreaktionen wesentlicheren Halogenid- und Chalkogenidschichten, und zwar haben wir uns dabei zur Vereinfachung vorläufig fast ganz auf reguläre Gitter des Grundmaterials und der Anlaufschrift beschränkt⁷⁾.

Bei der Beurteilung der Ergebnisse ist zweierlei im Auge zu behalten: Einmal erfolgte die Untersuchung der Filme mit Röntgenstrahlung, so daß es sich nicht um die (mit Elektronenstrahlung erfaßbaren) allerersten Atomlagen, sondern um dickere, meist schon sichtbare Schichten handelt. Ferner unterscheidet sich die angewandte Versuchstechnik von der der meisten erwähnten Untersuchungen darin, daß nicht die auf einzelnen angeschliffenen Ebenen des Grundkristalls aufgewachsenen Schichten getrennt untersucht wurden, sondern der ganze Überzug eines bei der Aufnahme rotierenden geätzten Einkristallzylinders, in dessen Oberfläche also alle möglichen kristallo-

¹⁾ P. A. THIESSEN und H. SCHÜTZA, Z. anorg. allg. Chem., **233** (1937) 35. R. F. MEHL, E. L. McCANDLESS und F. N. RHINES, Nature **134** (1934) 1009; **137** (1936) 702. L. BRÜCK, Ann. Physik (5) **26** (1936) 233. K. H. MOORE, Ann. Physik (5) **33** (1938) 133. T. YAMAGUTI, Proc. phys. math. Soc. Japan (3) **20** (1938) 230. Chem. Zbl. **1938**, II, 262. ²⁾ R. UYEDA, Proc. phys. math. Soc. Japan (3) **20** (1938) 656. Chem. Zbl. **1939**, I, 339. ³⁾ S. FORDHAM und R. G. KHALSA, J. chem. Soc. London **1939**, 406. ⁴⁾ R. F. MEHL, E. L. McCANDLESS und F. N. RHINES, Nature **134** (1934) 1009; **137** (1936) 702. ⁵⁾ H. R. NELSON, Nature **139** (1937) 30. ⁶⁾ G. J. FINCH, A. G. QUARELL und H. WILMAN, Nature **131** (1933) 877. Proc. Roy. Soc. London (A) **141** (1933) 398. Proc. phys. Soc. **46** (1934) 148. Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 1051. ⁷⁾ Nach Abschluß unserer Untersuchung wurde uns eine Arbeit bekannt (SHIN'ICHI SHINADZU, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. (A) **22** (1939) 27; Chem. Zbl. **1939**, II, 2510; vgl. auch Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ. (A) **19** (1936) 229; Chem. Zbl. **1937**, II, 3575), in der an elektrolytisch auf gewalzten Silberblechen erzeugten Bromidschichten eine mit unseren Ergebnissen in Einklang stehende Fasertextur gefunden wurde.

graphischen Ebenen nebeneinander realisiert sind. Dies bedeutet natürlich ein strengeres Auswahlprinzip für die orientierte Aufwachsung als die Darbietung einer bestimmten Fläche.

Aufnahmetechnik.

Über die Herstellung der als Grundmaterial dienenden Einkristalle wird bei den einzelnen Systemen das Nötige gesagt werden. Sie hatten die Form von Stäbchen von 0·5 bis 2 mm Durchmesser und wurden bei der Aufnahme in DEBYE-SCHERRER-Kammern von 57·3 mm Durchmesser um die Stäbchenachse gedreht. Es entstehen so mehr oder weniger einfache Schichtliniendiagramme, aus deren Schichtlinienabständen und Interferenzfleckverteilung die mehr oder

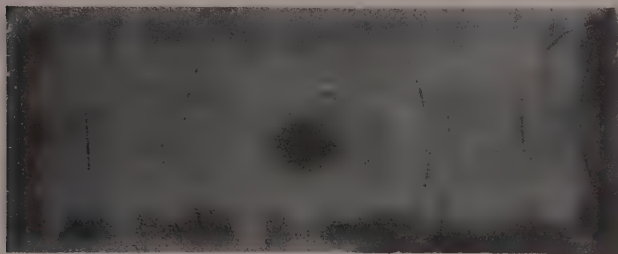


Abb. 1. Fließkegel eines zerrissenen Kupferdrahtes. 0·760 nat. Gr.

weniger niedrigen Indices der Stäbchenachse entnommen werden können. Wenn in einer zweiten Aufnahme nach dem Anlauf die aufgewachsene Schicht zum Gitter der Unterlage orientiert ist, ergibt sie ebenfalls ein Schichtliniendiagramm, im anderen Fall gewöhnliche DEBYE-SCHERRER-Ringe.

Die Aufnahmen erfolgten mit dem Siemens-Kleinröntgenapparat „Kristalloflex“ mit Eisen- $K\alpha$ -Strahlung. Die $K\beta$ -Strahlung wurde nicht ausgefiltert, im Gegenteil mehrfach bei der Bestimmung der Orientierungen mit herangezogen. Da die Röntgenröhre des „Kristalloflex“-Apparates einen, von der Kamera aus gesehen, strichförmigen Brennfleck besitzt und die Präparate Stäbchenform haben, entstehen bei der gewöhnlichen Aufnahmetechnik besenartige Verbreiterungen der Interferenzen außerhalb der Äquatorzone, die bei Strukturaufnahmen nicht stören, bei Texturaufnahmen aber die

Interferenzen auf den Schichtlinien bis zur Unkenntlichkeit verwischen würden. Um dies zu verhindern, wurde die Stäbchenachse mit der Kameraachse senkrecht zum Brennfleck gestellt und mit Rundblenden gearbeitet. Alle abgebeugte Strahlung stammt dann aus einer fast punktförmigen Durchdringungszone des Präparatzylinders und des darauf senkrechten Strahlungsbandes. Meist wurden Eintritts- und Austrittsblenden von je 1 mm Durchmesser verwendet, bei dickeren Kristallindividuen auch die Eintrittsblende weggelassen oder gar (ohne erhebliche Schärfeeinbuße) mit Schlitzblenden parallel zum Brennfleck gearbeitet. Daß auf diese Weise die Ringe noch bis zu hohen Breiten scharf ausfallen, zeigt beispielsweise Abb. 1, die die Textur im Fließkegel eines zerrissenen Kupferdrahtes wiedergibt. Die Belichtungszeit für die Schichtlinienaufnahmen betrug 20 bis 30 Minuten bei 30 kV und 12 mA.

1. Schichten auf Silber.

Es wurde zunächst versucht, durch Zerreißen von Silberdrähten Fließkegel mit Zugtextur herzustellen, um auf diesen Anlaufschichten



Abb. 2. Ag-Einkristall nach 100. 0762 nat. Gr.

zu erzeugen. Es gelang aber nicht (im Gegensatz zu Kupfer) genügend ausgeprägte Texturen zu erzielen. Es wurde daher zur Herstellung von Einkristallen übergegangen, die nach dem BRIDGEMANSchen Verfahren (siehe z. B. ERDEY-GRÚSZ¹⁾) gewonnen wurden: Ein Quarzrohr von 5.5 mm lichter Weite wurde am unteren Ende zu einer Kapillare von 20 mm Länge und 0.7 mm lichter Weite ausgezogen, mit einigen Gramm Feinsilber beschickt, das Silber in einem senkrecht stehenden Silitofen im Vakuum aufgeschmolzen, durch vorübergehendes Lufteinlassen in die Kapillare hineingedrückt und noch

¹⁾ J. ERDEY-GRÚSZ, Z. physik. Chem. (A) 172 (1935) 157.

einige Zeit im Vakuum flüssig gehalten. Sodann wurde das Rohr langsam (1 cm/min) nach oben aus dem Ofen gezogen, bis das Silber erstarrte. Gewöhnlich zersprang dabei das Rohr; der Einkristall wurde zur Vermeidung mechanischer Deformation mit konzentrierter Flußsäure von anhaftendem Quarz befreit.

Die in der oben beschriebenen Weise hergestellte Aufnahme eines solchen Kristalls zeigt Abb. 2.

Wie man sieht, ist tatsächlich ein Einkristall entstanden, und zwar zufällig einer von relativ einfacher Orientierung. Der Abstand der ersten sichtbaren Schichtlinie vom Äquator beträgt $e_1 = 15$ mm. Mit dem Kameraradius $A = 28.65$ mm ergibt das für den Schichtlinienwinkel $\operatorname{tg} \mu = e_1/A = 0.524$; $\sin \mu = 0.464$; damit wird der Identitätsabstand in der Drehachse $J = \lambda/\sin \mu = 1.932/0.464 = 4.17$ Å. Die Würfelfkante des Elementarkörpers des kubisch-flächenzentrierten Silbergitters beträgt 4.078 Å, was innerhalb der Fehlergrenzen mit jenem Wert übereinstimmt. Hieraus folgt, daß die Drehachse, also die Stäbchenachse, die Orientierung der Würfelfkante, $uvw = 100$, hat.

Nach der Schichtlinienbeziehung¹⁾ für die n -te Schichtlinie

$$hu + kv + lw = n \quad (1)$$

müßte dann auftreten: 111 auf der ersten Schichtlinie, 200 auf dem Äquator, 220 auf dem Äquator, 311 auf der ersten Schichtlinie, 222 erst auf der zweiten Schichtlinie, auf unserem Diagramm also fehlen, 400 wieder auf dem Äquator. Wie man in der Abbildung sieht, ist das vollständig erfüllt, die Orientierung also richtig bestimmt.

a) Silberbromid. Dieser Kristall wurde dann mit Salpetersäure geätzt, wobei er charakteristischen Einkristallglanz annahm (mikroskopische Treppenstruktur) und bei 750° getempert. ERDEY-GRÚSZ²⁾ gibt nämlich an, daß nur nach dieser Vorbehandlung Silberkristalle elektrolytisch geordnet weiterwachsen. Sodann wurde der Kristall 1 Stunde lang in bromgesättigter Luft auf 250° erhitzt. Die entstandene Anlaufsicht wurde zur Vermeidung einer Lichteinwirkung sofort mit Ausziehtusche bedeckt und die Aufnahme Abb. 3 hergestellt.

Auf dieser sind die Interferenzen des zugrundeliegenden Silbers nicht sichtbar, alle Flecken liegen vielmehr auf DEBYE-Ringen des Silberbromids, wie durch Rechnung und durch Vergleichsaufnahmen festgestellt wurde. Wie man sieht, ist das Diagramm wieder ein Schichtliniendiagramm, wenn auch die Schichtlinien gegenüber Abb. 2 etwas verbreitert erscheinen. Der Schichtlinienabstand ist offensichtlich

¹⁾ R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. 2. Aufl. Berlin 1936. S. 200. ²⁾ J. ERDEY-GRÚSZ, Z. physik. Chem. (A) 172 (1935) 157.

derselbe wie beim Silberfilm 2, die Identitätsperiode in der Drehrichtung daher wiederum etwa $4'17\text{ \AA}$.

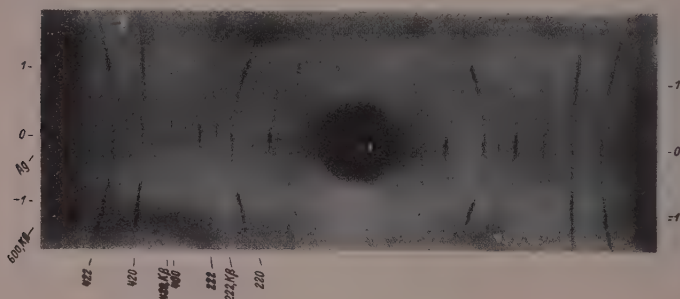


Abb. 3. $AgBr$ 110 und 100 auf Ag 100; Frühstadium. $0'761\text{ nat. Gr.}$

Nun hat $AgBr$ eine Gitterkonstante (Würfelkante) von $a = 5'76\text{ \AA}$, woraus für die halbe Würfeldiagonale, also den kürzesten Abstand zweier Silberatome, folgt: $(a/2)\sqrt{2} = 4'07\text{ \AA}$. Das entspricht aber genau — mit einem Fehler von nur $0'2\%$ — der Würfelkante des Silbergitters, und die orientierte Aufwachsung tritt demnach so ein, daß diese Abstände aufeinanderfallen. Zu der Silberbromidschicht hat also die Stäbchendreihachse die Orientierung 110 der Flächendiagonale. (Diese zufällige Zahlenbeziehung von Silbergitter und Silberbromidgitter äußert sich in dem genauen Zusammenfallen der DEBYE-SCHERRER-Kreise Ag 200 und 400 mit $AgBr$ 220 und 440 sowie Ag 220 mit $AgBr$ 400 und war der eigentliche Ausgangspunkt unserer Untersuchungen.) Die Aufwachsung des Silberbromidgitters auf die Würfelfläche des Silbers erfolgt also, wie Abb. 4 zeigt.

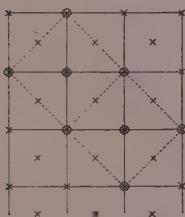


Abb. 4. Aufwachsung von $AgBr$ auf der Würfelfläche von Ag : \times Ag -Atome des Ag -Gitters, \circ Ag -Atome des $AgBr$ -Gitters.

Wendet man die Schichtlinienbeziehung auf Abb. 3 an, so müßte auftreten: 200 auf Äquator und erster Schichtlinie, 220 mit kleiner Intensität im Äquator, außerdem in der ersten Schichtlinie, 400 im Äquator, 420 nur auf der ersten Schichtlinie, 422 auf beiden, 222 nur im Äquator. Dies ist nun keineswegs erfüllt, vielmehr ist der Äquator stärker besetzt, als

berechnet, insbesondere tritt dort 420 auf sowie 220 mit zu großer Intensität.

Es liegt also noch eine zweite Orientierung vor; damit bei ihr die beiden letztgenannten Interferenzen in den Äquator kommen, kann diese nach Gleichung (1) nur 100 sein, d. h. Parallelität des Bromidgitters mit dem Silbergitter in bezug auf die Drehachse. (Zu dieser Orientierung würde ein Schichtlinienabstand von 26 mm gehören; tatsächlich sind auf Abb. 3 Reflexe in diesem Äquatorabstand auf den genannten Ringen erkennbar.) Nun stimmt die volle Flächendiagonale des Silbergitters $a\sqrt{2} = 5.76 \text{ \AA}$ wieder mit der Würfelkante des Silberbromids überein, so daß man sich eine Aufwachsung auf der Rhombendodekaederfläche des Silbers, die ja in der Zylinderfläche um 100 auftreten muß, nach Abb. 5 vorstellen kann.

Während also auf den Würfelflächen (Abb. 4) alle Atome des Silber-Teilgitters in erster Schicht auf Gitterpunkte des Silbergitters zu liegen kommen, ist dies in den Rhombendodekaederflächen nur in der Querrichtung der Fall, während in der Drehrichtung erst jedes fünfte Atom ungefähr auf jedes siebente der Unterlage paßt.

Wie verhalten sich diese gut und schlecht passenden Schichten nebeneinander bei längerer Bromeinwirkung? Abb. 6 ist die Aufnahme desselben Einkristalls, nachdem er mit Natriumthiosulfat gereinigt, frisch geätzt und getempert und dann 4 Stunden statt einer bei 250° mit bromhaltiger Luft behandelt worden war. Man sieht, daß jetzt die oben für die Orientierung 110 der Drehachse zum Silberbromidgitter angegebenen Punktlagen auf den Schichtlinien restlos erfüllt sind und die zweite Orientierung (100) verschwunden ist. Offenbar tritt auf den Rhombendodekaederflächen eine Umorientierung unter Aufzehrung der „schlechter passenden“ Kristalle ein, und es verbleibt ein den Silberkristall umhüllender röhrenförmiger Bromideinkristall nach 110.

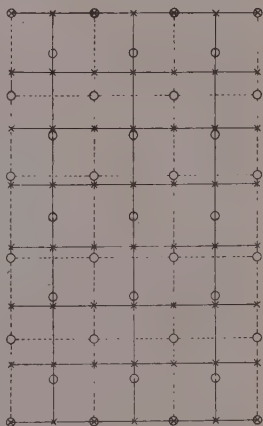
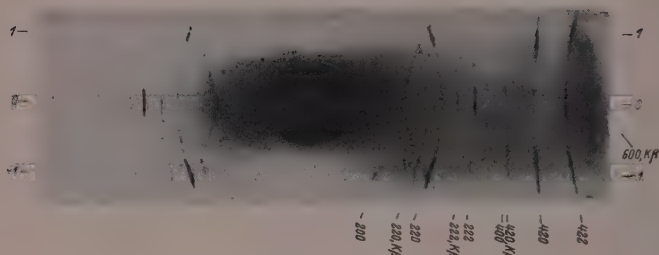
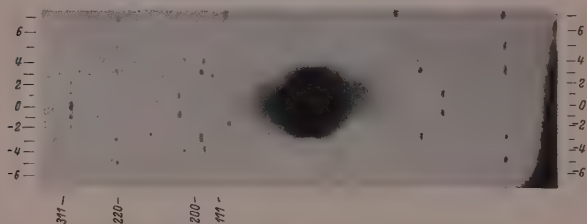


Abb. 5. Aufwachsung von AgBr auf der Rhombendodekaederfläche von Ag : \times Ag -Atome des Ag -Gitters, \circ Ag -Atome des AgBr -Gitters.

Abb. 6. *AgBr* 110 auf *Ag* 100; Spätstadium. 0·800 nat. Gr.

Es wurde weiterhin untersucht, inwieweit die gefundenen Verhältnisse von der besonders einfachen Orientierung des Mutterkristalls zur Stäbchenachse, d. h. auch zur äußeren Oberfläche, abhängen. Es wurden also zwei neue Einkristalle erschmolzen, deren Drehachsen höhere Indices hatten. Von dem einen gibt Abb. 7 das Diagramm wieder. Die Drehachse ist hier 1, 4, 11.

Abb. 7. *Ag*-Einkristall nach 1 4 11. 0·800 nat. Gr.

Zählt man nur die auftretenden (eigentlich geradzahligen) Schichtlinien, so muß dann auftreten:

Die Interferenz

Auf den Schichtlinien

2 0 0	1	4	11															
2 2 0	3	5	7	10	12	15												
1 1 1	3	4	7	8														
2 2 2	6	8	14	16														
3 1 1	0	1	2	5	6	9	11	12	14	15	18	19						
4 0 0	2	8	22															

Aus der Identitätsperiode in der Drehrichtung $J - a \sqrt{u^2 + v^2 + w^2} = 47.9 \text{ \AA}$ berechnet sich ein Schichtlinienabstand für die 14. (bei uns siebente) Schichtlinie $c_{14} = 19.6 \text{ mm}$. Die Abbildung zeigt, daß beide Kriterien der angegebenen Orientierung scharf erfüllt sind.

Auf diesem Kristall können daher niedrig indizierte Außenflächen nur in geringer Ausdehnung als Treppenstufen auftreten. Das Bild des darauf nach einstündigem Anlauf entstandenen Bromidfilms, Abb. 8, zeigt denn auch, daß die Richtwirkung der Unterlage hier bedeutend geringer ist; man kann hier eher von einer Textur als von einem Einkristall sprechen. Die Faserachse wäre dann 112.

Danach muß auftreten: 200 auf der ersten und zweiten Schichtlinie, 220 auf dem Äquator, der ersten und zweiten Schichtlinie, 222 im Äquator und der zweiten, 400 in der zweiten, 420 im Äquator und außerdem auf der ersten Schichtlinie, 422 auf der ersten und zweiten Schichtlinie, was alles innerhalb der großen Unschärfe der Textur erfüllt ist. Ferner muß der Abstand der ersten (eigentlich zweiten) Schichtlinie 10 mm betragen, was ebenfalls mit der Aufnahme übereinstimmt.

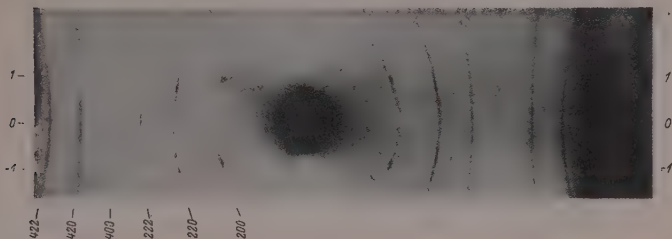


Abb. 8. $AgBr$ 112 auf Ag 1 4 11. 0'804 nat. Gr.

Diese Orientierung gegenüber dem Gitter des Silberbromids würde bei der oben konstatierten Aufwachsungsart einer Orientierung 1'4:4:12 der Drehachse gegenüber dem Silbergitter entsprechen, während 1:4:11 gefunden wurde. Die richtende Wirkung der Unterlage ist hier also nur noch schwach ausgeprägt, indem einmal starke Richtungsstreuungen vorkommen, zweitens aber auch die Aufwachsung nicht genau in der Paßform erfolgt. In einem anderen Versuch mit einem Silbereinkristallstück derselben Orientierung zeigte sich, daß nach zweistündiger Bromierung schon fast keinerlei Textur mehr vorhanden ist. Die richtende Wirkung nimmt daher bald ganz auf Null ab, entsprechend der bekannten Tatsache, daß das Wachstum der Halogenidschichten durch Diffusion des Metalls durch die Schicht erfolgt, die neuen Netzebenen also außen und nicht im Kontakt mit dem Grundmetall angelegt werden.

b) Silberchlorid. Der Silbereinkristall der Abb. 2 wurde wieder mit Thiosulfat gereinigt, geätzt, getempert und dann 2 Stunden in einer chlorhaltigen Atmosphäre bei 250° gehalten (Luft Raum in Verbindung mit einer gesättigten Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff). Die in gleicher Weise wie Abb. 3 hergestellte Abb. 9 zeigt eindeutig dieselbe Orientierung wie Abb. 6 für Silberbromid; nur ist sie weniger scharf ausgeprägt, d. h. die Schichtlinien sind stark verbreitert.

Die halbe Flächendiagonale des Silberchloridgitters von 3.94 \AA stimmt mit der Würfelkante des Silbergitters nur innerhalb einer Abweichung von 3.5% überein; diese Abweichung bedeutet schon eine bedeutende Verschlechterung des Paßsitzes. Die Aufwachsung auf der Rhombendodekaederfläche nach Abb. 3 bzw. 5 scheint schon unmöglich zu sein.

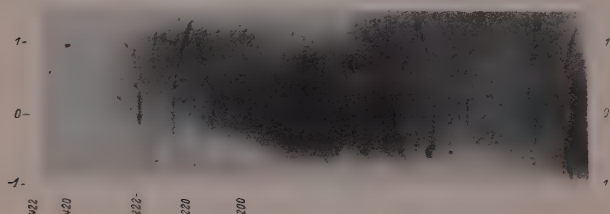


Abb. 9. AgCl 110 auf Ag 100. 0.761 nat. Gr.

2. Schichten auf Kupfer.

In der für Silber beschriebenen Weise wurde ein Einkristall aus Kupfer erschmolzen. Nach dem Ätzen mit Salpetersäure hatte er eine mauwerkartige, schräg zur Drahtachse verlaufende Oberflächenzeichnung. Von der Wiedergabe seines sehr punktreichen Drehdiagramms sei abgesehen, da Beziehungen zu den Aufwachsschichten nicht hergestellt werden müssen. Die Drehachse ist jedenfalls sehr hoch indiziert, so hoch, daß mehrfache Neujustierungen jedesmal etwas verschiedene Diagramme ergaben. Bemerkt sei, daß keine einzige Interferenz auf den Äquator fällt, in der Zylinderwandung also einfach indizierte Flächen überhaupt nicht auftreten. Auf diesem Kristall wurden nun verschiedene Anlaufschichten hergestellt und röntgenographisch studiert.

a) Kupfer(I)jodid. Der geätzte Kristall wurde 1 Stunde im Reagenzglas über festes Jod gehängt und die entstandene gelbe

Schicht sofort durch einen Tuscheüberzug geschützt und aufgenommen. Es ergab sich ein völlig texturloses DEBYE-SCHERRER-Diagramm von CuJ . Von einer orientierten Aufwachsung ist also nicht die Rede. Dasselbe negative Ergebnis wurde auch erhalten, wenn CuJ auf der Oberfläche des Fließkegels eines bis zum Zerreißen gedehnten Kupferdrahtes (Abb. 1) oder auf Rekristallisationseinkristallen gebildet wurde; stets war es texturlos. Eine Orientierung von der beim Silberbromid aufgefundenen Art ist hier auch schwerlich zu erwarten, da die Würfelkante des Kupfergitters von $3\cdot61 \text{ \AA}$ und die halbe Flächen diagonale des Jodidgitters von $4\cdot28 \text{ \AA}$ um 19% verschieden sind.

Wie zwischen Silber und Silberbromid, so treten freilich auch zwischen Kupfer und Kupferjodür Koinzidenzen von DEBYE-SCHERRER-Kreisen ein; es ist nämlich der Netzebenenabstand von $Cu\ 111=2\cdot08 \text{ \AA}$ etwa gleich $CuJ\ 220=2\cdot14 \text{ \AA}$ und $Cu\ 200=1\cdot81 \text{ \AA}$ etwa gleich $CuJ\ 311=1\cdot83 \text{ \AA}$. Da aber hier jeweils geradzahlige Indices des einen Gitters ungeradzahligen des anderen entsprechen, bedeutet diese gute Übereinstimmung von Netzebenenabständen keinerlei Übereinstimmung in Abständen von Gitterpunkten.

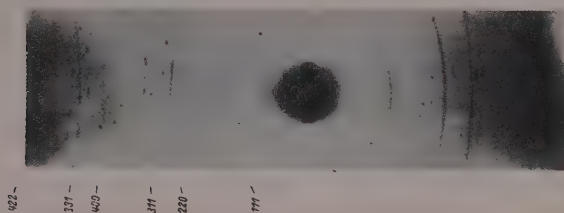


Abb. 10. $CuCl$ auf Cu -Einkristall. 0·752 nat. Gr.

b) Kupfer(I)chlorid. Der erwähnte Unterschied von Würfelkante und halber Flächendiagonale ermäßigt sich beim Übergang zum Chlorid auf nur 6% ($3\cdot61$ bzw. $3\cdot82 \text{ \AA}$). Deshalb wurde derselbe Kristall nach Waschen mit Ammoniak und Ätzen mit Salpetersäure 1 Stunde in chlorgesättigter Luft (siehe oben) auf 200° erwärmt. Dabei entsteht eine braune Schicht, von der angenommen wird¹⁾, daß sie eine Mischung des weißen $CuCl$ mit $CuCl_2$ darstellt. Sie wurde, wieder mit Tusche geschützt, aufgenommen und ergab ein völlig untexturiertes DEBYE-SCHERRER-Diagramm von $CuCl$ (kubisch-flächenzentriertes Gitter vom Zinkblendetypus, $a=5\cdot43 \text{ \AA}$; Literaturwert $5\cdot41 \text{ \AA}$). Abb. 10 gibt es wieder. Fremde Linien, die etwa dem $CuCl_2$

¹⁾ Z. B. GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Aufl.

zukommen könnten, sind nicht vorhanden. Man sieht, daß auch CuCl nicht orientiert auf dem Kupfereinkristall aufzuwachsen vermag.

c) Kupfer(I)oxyd. Nach einstündigem Erwärmen des wie oben vorbehandelten Kristalls in Luft bei 300° entstand eine graue Schicht, die im Röntgendiagramm gerade eben die intensivsten Reflexe von Cu_2O erkennen ließ; nach einstündigem Anlauf bei 500° war die Schicht violett und gut photographierbar. Wiederum ist aber von einem orientierten Anlauf nicht die Rede, die vollen Kreise des Cu_2O sind neben den Einkristallflecken des Kupfers erkennbar. Das Ergebnis änderte sich auch nicht, nachdem der Einkristall statt mit Salpetersäure (die vielleicht eine Schicht basischen Salzes zurücklassen könnte) mit konzentriertem Ammoniak an der Luft geätzt worden war. Auch

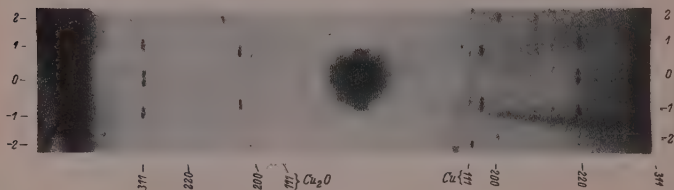


Abb. 11. Cu_2O auf Cu 223. 0.762 nat. Gr.

weder vorherige Reduktion der Oberfläche mit Wasserstoff noch die Darbietung niedrig indizierter Flächen ergab andere Resultate. So zeigt Abb. 11 Einkristallflecken und Anlauflinien eines anderen Kupferkristalls, der nach dem Ätzen in Wasserstoff auf 800° erhitzt und dann 30 Minuten bei 400° in Luft bis zu grauer Farbe angelassen worden war. Die Orientierung seiner Drehachse entspricht sehr angenähert 233.

Es muß dann auftreten: 111 auf der ersten, zweiten und vierten Schichtlinie, 200 auf der zweiten und dritten, 220 im Äquator und auf der ersten, fünften und sechsten Schichtlinie, 311 im Äquator und auf der zweiten bis siebenten Schichtlinie, 222 auf der zweiten, vierten und achten. Bis zur sichtbaren zweiten Schichtlinie sind diese Folgerungen genau erfüllt.

Es sei hier wieder bemerkt, daß die Interferenzen Cu 220 und Cu_2O 311 fast zusammenfallen, daß das aber wegen der Verschiedenheit der Indexqualitäten auch hier kein Zusammenfallen von Gitterpunkten in irgendwelchen Grenzebenen bedeutet.

Das negative Ergebnis der Versuche mit Cu_2O ist deshalb auffallend, weil in der Literatur¹⁾ mehrfach orientierte Aufwachsung gerade von Cu_2O auf Kupfer beschrieben worden ist. THIESSEN und SCHÜTZA²⁾ geben an, daß auf 111 des Kupfers 111 des Oxyduls aufwächst, auf 100 111 und auf 110 110. Auch MOORE³⁾ gibt ähnliche Beziehungen. MEHL, McCANDLESS und RHINES⁴⁾ finden völlige Parallelität der beiden Gitter, auch auf 100 (?; vgl. Anm. 2), ebenso BRÜCK⁵⁾. Nun tritt aber nach MOORE nur auf den Rhombendodekaederebenen eine zusammenhängende Schicht auf, auf den Würfelebenen jedoch unzusammenhängende Blättchen; YAMAGUTI⁶⁾ findet drei verschiedene Orientierungsmöglichkeiten, und MEHL stellt fest, daß der Zusammenhang mit der Unterlage nur schlecht ist. Hält man diese einschränkenden Befunde mit unseren erschwerenden Versuchsbedingungen — Darbietung einer Vielheit geätzter Mikroflächen, Untersuchung dicker Schichten — zusammen, so wird das negative Ergebnis wohl verständlich, und wenn THIESSEN und SCHÜTZA ihr positives Resultat so deuten, daß jeweils die in Abstand und Besetzungsdichte einander am nächsten kommenden Ebenen aufeinander aufwachsen, so ist offenbar für Ätzflächen die viel strengere Auswahl verbindlich, die wir bei den Silberhalogeniden gefunden haben, nämlich Passen ganzer Netzebenen aufeinander innerhalb nur kleiner Abstandsfehler; dieser Fehler darf 3·5% betragen ($AgCl$), jedoch nicht mehr 6% ($CuCl$), beträgt jedoch beim Cu_2O 20%.

3. Schichten auf Blei.

Einkristalle von Blei wurden wie folgt hergestellt: ein Glasrohr von 3 mm lichter Weite wurde am Ende zu einer Kapillare von 0·9 mm lichter Weite ausgezogen, vor dem Zuschmelzen der Spitze mit Blei ausgegossen, dann in eine über den Schmelzpunkt des Bleies erhitzte Salpeterschmelze eingesenkt und aus dieser mit einer Geschwindigkeit von 2 mm/min herausgezogen. Die Bleiseele wurde dann mit Flußsäure freigelegt.

- ¹⁾ P. A. THIESSEN und H. SCHÜTZA, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 35. R. F. MEHL, E. L. McCANDLESS und F. N. RHINES, Nature **134** (1934) 1009; **137** (1936) 702. L. BRÜCK, Ann. Physik (5) **26** (1936) 233. K. H. MOORE, Ann. Physik (5) **33** (1938) 133. T. YAMAGUTI, Proc. phys. math. Soc. Japan (3) **20** (1938) 230. Chem. Zbl. **1938**, II, 262. ²⁾ P. A. THIESSEN und H. SCHÜTZA, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 35. ³⁾ K. H. MOORE, Ann. Physik (5) **33** (1938) 133. ⁴⁾ R. F. MEHL, E. L. McCANDLESS und F. N. RHINES, Nature **134** (1934) 1009; **137** (1936) 702. ⁵⁾ L. BRÜCK, Ann. Physik (5) **26** (1936) 233. ⁶⁾ T. YAMAGUTI, Proc. phys. math. Soc. Japan (3) **20** (1938) 230. Chem. Zbl. **1938**, II, 262.

a) Bleisulfid. Zunächst wurde ein Kristall der Achsenorientierung 4, 7, 15 erhalten und nach Abätzen mit Ammoniak und Perchlorsäure in verschiedener Weise der Einwirkung von Schwefel ausgesetzt. Weder die braunen Schichten, die nach 24 Stunden in Schwefelammoniumlösung oder nach 48 Stunden in Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff entstanden, noch die schwarze Schicht, die Schwefelammonium nach 48 Stunden gebildet hatte, erwiesen sich aber als dick genug, um röntgenographisch erkennbare Reflexe zu liefern. Erst fünfminütiges Eintauchen in flüssigen Schwefel von etwa 300° ergab eine photographierbare schwarze Schicht, die aber keinerlei Orientierung aufwies. Freilich war bei dieser Wärmebehandlung, wie sich nachträglich beim Abätzen erwies und auch bei der Nähe des Schmelzpunktes zu erwarten war, der Einkristall selbst zu einem polykristallinen Aggregat rekristallisiert.

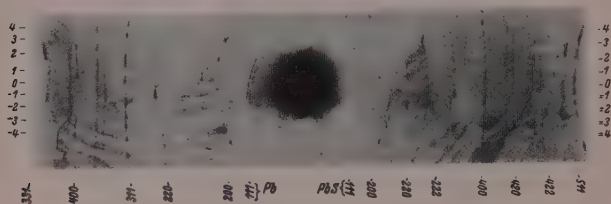


Abb. 12. PbS auf Pb 125. 0.760 nat. Gr.

Deshalb wurde ein anderer Kristall der Drehrichtung 1 2 5 bei nur 130° 10 Minuten mit geschmolzenem Schwefel behandelt. Die Rekristallisation blieb jetzt aus, das schwarze Bleisulfid war aber wiederum nicht orientiert (siehe Abb. 12). Wir stellen fest, daß auch in diesem System kein orientierter Anlauf erfolgt; für das Aufwachsen in der Art der Silberhalogenide ist auch der Unterschied der halben Flächendiagonale des Bleisulfids (4.14 \AA) und der Würfelkante des Bleies (4.94 \AA) reichlich groß, nämlich 16%.

b) Bleiselenid. Wir gingen deshalb zum Selenid über, wo der fragliche Unterschied (halbe Diagonale 4.34 \AA) nur 12% beträgt. Dieselben Kristalle wurden nach Ätzen mit Salpetersäure und Perchlorsäure in einer gesättigten Lösung von Selen in Naphthalin aufgekocht, wobei sie sich schwarz färbten. Die entstandenen Diagramme entsprechen dem für $PbSe$ berechneten und auch dem des synthetischen Produktes, zeigen jedoch keinerlei Orientierung.

4. Schichten auf Silberhalogeniden.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen war die Unterlage der Anlaufschicht stets ein Metall. Es interessierte die Frage, ob die festgestellten positiven Orientierungseffekte umkehrbar sind, ob also insbesondere Silber, das sich aus Silberhalogenid an dessen Oberfläche bildet, eine Orientierung nach der Unterlage aufweist. Die dazu benötigten Einkristalle von Halogensilber wurden nach dem Verfahren von R. POHL in folgender Art gewonnen (Abb. 13): In dem Tiegel *A* befand sich die Schmelze, durch das Rohr *B* strich ein Chlorstrom bzw. bei Bromsilber ein bromgesättigter Luftstrom. Er trat wenige Millimeter über der Oberfläche der Schmelze aus. Diese Maßnahme war nötig, weniger zur Kühlung des gebildeten Kristalls als zur Rückhalogenierung gebildeten Photosilbers, das als Keim für Polykristalle wirkt. Der Glasstab *C* wird durch einen Schnurlauf *D* so langsam aus der Schmelze gezogen, daß die kapillar an ihm emporgezogene Schmelze eben nicht abreißt. Es entstanden so glasklare Kristallstäbe von AgCl und ebensolche honiggelbe von AgBr von 1 bis 2 mm Durchmesser, wenn der des Glasstäbchens 0.7 mm betrug. Die Kristalle sind, da wir auf Tempern i. a. verzichteten, nicht immer ganz einheitlich; die angegebenen Orientierungen erfassen daher zuweilen nicht restlos alle Reflexe.

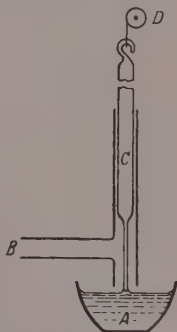
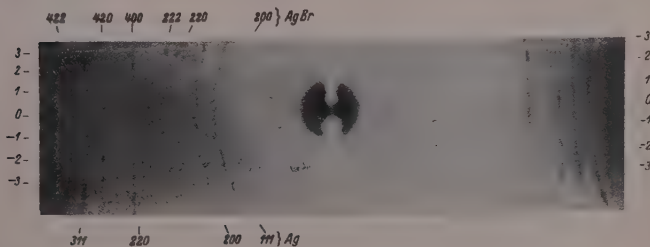


Abb. 13. Vorrichtung zur Herstellung von Einkristallen der Silberhalogenide.

a) Silber auf Silberbromid. Silberbromideinkristalle wurden mit Natriumthiosulfat angeätzt und dann teils im Sonnenlicht mit


 Abb. 14. Ag auf AgBr 4 8 11. 0.800 nat. Gr.

Metol-Hydrochinon-Entwickler behandelt, teils erst belichtet und dann entwickelt, was keinen Unterschied im Ergebnis erbrachte. Abb. 14 zeigt ein Beispiel: Neben den Einkristallflecken des Silberbromids (Stäbchenachse 4, 8, 11) sind die Linien des Silbers erkennbar, eine Orientierung des Silbers nach dem Bromsilber ist also nicht vorhanden, obgleich im umgekehrten Beispiel orientierter Anlauf nachgewiesen wurde. Der Grund dürfte der sein, daß beim Entstehen von Silberbromid aus Silber starke Volumenvermehrung (vom Molekularvolumen 10.3 cm^3 auf 29.1 cm^3) eintritt, die entstehende Schicht daher kohärent ist (vgl. SCHWAB¹), während im umgekehrten Falle die Schrumpfung die Bildung von kleinen Einzelkristallen erleichtert.

b) Silberchlorid auf Silberbromid. Dieselben Silberbromideinkristalle wurden mit Salpetersäure von dem gebildeten Silber befreit und dann 1 Stunde mit trockenem Chlor behandelt, wobei sich



Abb. 15. AgCl auf AgBr . 0.794 nat. Gr.

ein weißer Anflug von Chlorsilber bildete. Die Röntgenaufnahme Abb. 15 zeigt neben den Reflexen des Silberbromideinkristalls jeweils auf der dem Durchstoßpunkt abgewandten Seite (kleinere Gitterkonstante!) die vollen Linien des Silberchlorids ohne jede Textur. Die Aufwachsung erfolgt also unter diesen Bedingungen in beliebiger Kristallrichtung. Auch von einer Mischkristallbildung ist auf den Aufnahmen keine Andeutung zu erblicken. Der Grund dürfte wieder der sein, daß beim Aufwachsen Schrumpfung eintritt. (Daß nicht eine Zerstörung der Oberfläche durch die vorherige Bildung und Wiederauflösung des Silbers stattgefunden hatte, zeigen Versuche, in denen dieselben Kristallindividuen Silberjodid orientierten (siehe weiter unten).)

c) Silberbromid auf Silberchlorid. Der Versuch wurde wiederum umgekehrt. Einkristalle von Silberchlorid wurden in Kaliumbromidlösung liegen gelassen. Sie wurden dabei oberflächlich opak.

¹) Siehe auch G.-M. SCHWAB, Z. physik. Chem. (A) **178** (1936) 137.

Die hier wie im vorhergehenden Falle eintretende Reaktion kann wohl als „Austauschanlauf“ bezeichnet werden. Abb. 16 zeigt einen so behandelten Einkristall der Drehachse 111.

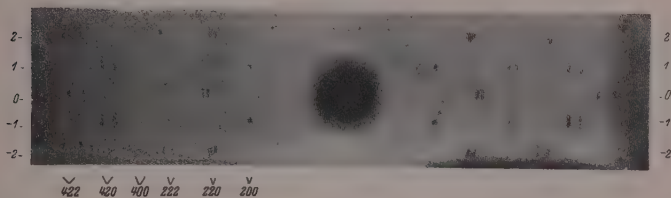


Abb. 16. $AgBr$ 111 auf $AgCl$ 111, isomorpher Anlauf, Frühstadium. 0'797 nat. Gr.

Es müssen auftreten: 200 auf der in unserer Zählung ersten Schichtlinie, 220 auf dem Äquator und der zweiten, 222 auf der ersten und dritten, 400 auf der zweiten, 420 auf der ersten und dritten, 422 auf dem Äquator und der zweiten Schichtlinie. Alles dies ist erfüllt. Ebenso berechnen sich die Schichtlinienabstände 5'9 mm und 12'6 mm, während beobachtet wird 6 mm und 13 mm.

Der Kristall hatte 30 Minuten in 20% KBr verweilt. Wir beobachteten hier sehr schön eine neue Art des orientierten Anlaufs, bei der jeder Interferenzfleck des Mutterkristalls von dem entsprechenden, sogar gleichgestalteten, der Tochterschicht begleitet ist. Das bedeutet, daß die beiden isomorphen Gitter in völliger Parallelität zueinander stehen, wie wenn die Bromionen in das Gitter ein- und die Chlorionen auswandern, ohne daß die Silberionen ihre Plätze verlassen.

Daß nicht die besonders einfache Orientierung des verwandten Grundkristalls die Ursache dieses regelmäßigen Vorganges ist, zeigt eine andere Aufnahme, bei der dasselbe Ergebnis auch mit der hoch indizierten Drehachse 3, 5, 25 erhalten wurde. Auch die Konzentration der Kaliumbromidlösung ist ohne Einfluß, denn bei 4% iger Lösung ist das Intensitätsverhältnis der $AgCl$ - und $AgBr$ -Flecken nicht wesentlich von dem der 20% igen Lösung verschieden. Dagegen



Abb. 17. $AgBr$ 3 5 25 auf $AgCl$ 3 5 25, isomorpher Anlauf, Spätstadium. 0'796 nat. Gr.

ist nach 20stündiger Einwirkung (Abb. 17) die Beugung des $AgBr$ stärker geworden und die des $AgCl$ fast verdeckt.

Diese neue Art des isomorphen Anlaufs (KOHLSCHÜTTER¹⁾ spricht von „idiomorphem“ Anlauf im Falle $AgCl$ auf Ag , so daß dieser hier passendere Ausdruck schon vergeben ist) erfordert besonderes Interesse. Zunächst ist er nicht leicht durch eine Wanderung der Silberionen zu verstehen, wie sie aus allen anderen Anlaufbeobachtungen folgt. Ferner verläuft er, wie der gewöhnliche orientierte Anlauf, nur in der Richtung der Volumenvermehrung — $AgCl$ auf $AgBr$ ist ja ungeordnet — und endlich zeigt er noch eine eigenartige Einzelheit, die auch auf den Abb. 16 und besonders 17 erkennbar ist: Zwischen den zusammengehörigen Interferenzen des $AgCl$ und $AgBr$ ist jeweils noch eine dritte Schwärzung erkennbar, die offenbar der kontinuierlichen Mischkristallreihe angehört; diese Mischkristalle bilden sich



Abb. 18. Mischkristall $AgBr$ $AgCl$ auf $AgCl$, unter $AgBr$, getempert.
0.965 nat. Gr.

aber nicht mit gleicher Wahrscheinlichkeit, sondern die Schwärzung zeigt ein Maximum zwischen den Maxima der reinen Komponenten, so daß ein Mischkristall — vielleicht der geordnete, vielleicht der tiefstschmelzende — bevorzugt erscheint.

Tempert man solche Präparate 30 Minuten bei 350° , so verschwindet $AgCl$ vollkommen aus dem Röntgenbild, während der intermediäre Mischkristall sehr verstärkt erscheint, wiederum bei der bevorzugten Konzentration (Abb. 18). Seine Bildung in höherer Menge kann nicht über den Schmelzvorgang erfolgt sein, da der minimale Schmelzpunkt 413° beträgt. Es wäre aber möglich, daß schon unterhalb des Schmelzpunktes eine Zone bestimmter Zusammensetzung eine Zone erhöhter Ionenbeweglichkeit darstellt und deshalb auf Kosten ihrer Umgebung wächst. Diese interessanten Verhältnisse sollen weiter untersucht werden.

¹⁾ V. KOHLSCHÜTTER und E. KRÄHENBÜHL, Z. Elektrochem. **29** (1923) 570.

d) Silberjodid auf Silberbromid. So war es z. B. von Interesse, ob eine solche isomorphe Einwanderung auch dem Jodion im Silberbromidgitter möglich ist; das hexagonale AgJ ist zwar nicht isomorph mit $AgBr$, bildet aber immerhin Mischkristalle damit. Es wurde also ein $AgBr$ -Kristall (Drehachse ungefähr 234) 15 Minuten bzw. 20 Stunden in 4%iger Kaliumjodidlösung belassen. Er wurde dabei opak gelb. Das Diagramm (Abb. 19 des 20stündigen Versuchs) ist von Anfang an das des hexagonalen Silberjodids mit einer deutlichen Orientierung. Hier tritt also ein nicht isomorpher, aber orientierter Anlauf ein; die Beziehungen der beiden Gitterorientierungen wurden noch nicht weiter untersucht.



Abb. 19. AgJ orientiert auf $AgBr$. 0·959 nat. Gr.

Auch nach dem Tempern bei 350° tritt hier keine Mischkristallbildung ein (der minimale Mischschmelzpunkt ist 378°). Wohl aber durchläuft dabei das AgJ seinen Umwandlungspunkt (145°) und verliert dabei seine Orientierung. Bei der Rückumwandlung hat das darunterliegende $AgBr$ keine richtende Wirkung mehr auf die wieder entstehenden hexagonalen Kristalle.

Schlußbemerkung.

Wir fassen die erhaltenen Ergebnisse in folgender Tabelle zusammen, in der a_1 die Gitterkonstante des Grundmaterials, a_2 die des Schichtmaterials ist, Δ den Unterschied der aufeinander zu beziehenden Gitterabstände bedeutet:

Grundmaterial	Schicht	a_1	a_2	$\frac{1}{2} a_2 \sqrt{2}$	$\Delta \%$	Orientierung
Ag	$AgCl$	4·08	5·54	3·94	— 3·5	+
Ag	$AgBr$	4·08	5·76	4·07	— 0·2	+
Cu	$CuCl$	3·61	5·41	3·82	+ 6·0	—
Cu	CuJ	3·61	6·05	4·28	+ 18·7	—
Cu	Cu_2O	3·61	4·26	3·01	— 20	—

Grund- material	Schicht	a_1	a_2	$\frac{1}{2} a_2 \sqrt{2}$	$\Delta \%$	Orien- tierung
<i>Pb</i>	<i>PbS</i>	4'94	5'93	4'14	- 16'1	-
<i>Pb</i>	<i>PbSe</i>	4'94	6'14	4'34	-- 12	-
<i>AgCl</i>	<i>AgBr</i>	5'54	5'76		+ 4'0	+
<i>AgBr</i>	<i>AgCl</i>	5'76	5'54		- 4'0	-
<i>AgBr</i>	<i>AgJ</i>					+

Die gefundenen positiven Fälle orientierter Aufwachsung beim Anlauf lassen sich durch folgende Regeln gemeinsam aussprechen: Orientierter Anlauf tritt ein, wenn 1. die Anlaufschicht ein größeres Molekularvolumen hat als das Grundmaterial, 2. die beiden Gitter Ebenen aufweisen, in denen gleichartige Atome periodisch aufeinander passen, wobei 3. die Unterschiede zusammengehöriger Abstände nicht mehr als 5% betragen sollen.

Natürlich ist das Material nicht reichhaltig genug, um diese Sätze als bindend hinzustellen: Es dürften auch noch andere Bedingungen gelten. Immerhin läßt ihre Verwandtschaft mit den GRIMMSchen Bedingungen der Mischkristallbildung sie plausibel erscheinen und rechtfertigt ihre Verwendung als Arbeitshypothese.

Für einen Teil des benutzten Filmmaterials bin ich der I.G. Farbenindustrie, Werk AGFA, insbesondere Herrn Prof. J. EGGERT, zu wärmstem Danke verbunden.

Abteilung für Anorganische, Physikalische und Katalytische Chemie des
Instituts für Chemie und Landwirtschaft „Nikolaos Kanellopoulos“,
Piräus (Griechenland), im Januar 1942.

Über die Feinstruktur von Wollkeratin.

Von

H. Nowotny und H. Zahn¹⁾.

(Mit 11 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 42.)

1. Die Feinstruktur der Keratine und die Beteiligung flächenhafter Bauelemente wird besprochen. Die Ursache der Rostbildung wird auf die Verschiedenheiten der seitlichen Bindungsmechanismen zurückgeführt, welche zwischen den Hauptketten wirksam sind. Im Gegensatz zu der Auffassung von ASTBURY werden die Peptidreste durch die Rückgratebene („backbone“) gelegt.

2. An Keratinplättchen (Stachelschweinkiel, Schweinsborsten, Fingernagelkeratin usw.) wurde eine natürliche höhere Orientierung (Laminarstruktur) gefunden.

3. Das β -Keratin (gedehnte Form) enthält wesentlich weniger paketierte (kristallisierte) Anteile als Naturside. Wie aus dem Vergleich der Röntgenogramme und ihrer Photometerkurven hervorgeht, muß der „kristallisierte“ Anteil im α -Keratin (ungedehnte Form) noch erheblich kleiner sein. Das α -Keratin wird als mesomorphe Phase aufgefaßt.

4. Vorkommen und Bedeutung der Laminarstruktur bei anderen Naturstoffen wird kurz besprochen. An Hautsubstanz sowie am elastischen Nackenband konnte höhere Orientierung nachgewiesen werden.

Einleitung.

Nach wie vor wendet sich ein großes Interesse der Erforschung von Faserproteinen und globularen Eiweißkörpern zu, sowohl vom chemischen wie vom strukturellen Gesichtspunkt. ASTBURY²⁾, dem wir weittragende Erkenntnisse über das Wesen der Keratinstruktur verdanken, erörtert mit Rücksicht auf die Befunde von BERGMANN und NIEMANN³⁾ die Beziehung zwischen globularen und faserförmigen Proteinen und hält es für möglich, daß diese ursprüngliche Zweiteilung der Proteine mehr und mehr ihre Berechtigung verlieren könnte. So fanden BERGMANN und NIEMANN, daß allen Proteinen derselbe

¹⁾ 8. Mitteilung über Struktur und Reaktionsfähigkeit der Wollfaser (7. Mitteilung vgl. E. ELÖD, H. NOWOTNY und H. ZAHN, Melliand Textilber. **23** (1942) 58).

²⁾ W. T. ASTBURY und A. STREET, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **230** (1932) 75. W. T. ASTBURY und H. J. WOODS, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) **232** (1934) 333. W. T. ASTBURY und W. A. SISSON, Proc. Roy. Soc. London (A) **150** (1935) 535. ³⁾ M. BERGMANN und C. NIEMANN, J. biol. Chem. **115** (1936) 77; **118** (1937) 301. Science **86** (1937) 187.

chemische Bauplan gemeinsam ist, nach welchem die verschiedenen Aminosäuren vorkommen. Die Häufigkeit der auftretenden Aminosäuren läßt sich stets durch ein und dasselbe Schema von der Form $2^n 3^m$ ausdrücken, worin n und m ganze Zahlen bedeuten. Für gestrecktes Haarkeratin ermittelte ASTBURY¹⁾ die Häufigkeit der hier beteiligten Aminosäuren aus röntgenographischen Daten des α -Keratin; dabei wird hervorgehoben, daß gerade hinsichtlich des Cystins — der Bestandteil der Wolle, dessen Bedeutung viel umstritten ist — eine nur mäßig zuverlässige Eingliederung in das allgemeine Proteinschema möglich ist. Es ist auch bekannt und Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen, daß der Cystingehalt großen Schwankungen unterliegt.



Abb. 1. Schematische Darstellung einer Polypeptidkette a) im α -Keratin, b) im β -Keratin (ASTBURY).

Dem ASTBURYSchen Modell des Wollkeratins liegt ein aus zickzackförmigen Hauptvalenzketten aufgebautes Gitter zugrunde, wobei die einzelnen Ketten einmal durch sogenannte Seitenketten (im wesentlichen Cystinbrücken und Salzbindungen) und in der dazu senkrechten Richtung durch VAN DER WAALSSche Kräfte zusammengehalten werden. Beim Dehnen (Übergang vom α -Keratin in das β -Keratin) werden die in der α -Form gefalteten Ketten gestreckt, wie die Abb. 1 a und 1 b zeigt; hierbei ändert sich das Röntgenogramm.

Der Vergleich der beiden Diagramme (Abb. 8) läßt unmittelbar erkennen, daß das Interferenzbild der β -Form (b) ungleich ausgeprägter ist als das der α -Form (c). Qualitativ können wir sofort aussagen, daß sich die Streuung gittermäßig geordneter Teile (Micellen) stark unterscheidet, auf welchen Umstand gerade hier im Rahmen dieser Untersuchung mit Nachdruck hingewiesen werden soll.

In den vorangegangenen Arbeiten²⁾ konnten ELÖD, NOWOTNY und ZAHN nachweisen, daß die Auffassung über die Seitenkettenbindung, im besonderen über die Funktion der Cystinbrücken, eine Abänderung erfahren muß.

Was nun den Zusammenhalt der Ketten in der anderen Richtung betrifft, so sei hier etwas ausführlicher auf die Überlegungen eingegangen, denen beim Aufbau von Proteinen eine zunehmende Rolle

¹⁾ W. T. ASTBURY, *Nature* **140** (1937) 968. ²⁾ E. ELÖD, H. NOWOTNY und H. ZAHN, *Melliand Textilber.* **21** (1940) 385, 617; **22** (1941) 76; **23** (1942) 58. *Kolloid-Z.* **93** (1940) 50; **95** (1941) 81. E. ELÖD, *Kolloid-Z.* **96** (1941) 284.

beigemessen wird, vor allem hinsichtlich der Beteiligung von Netzstrukturen, d. h. flächenhaften Bauelementen. Hier sei in erster Linie an

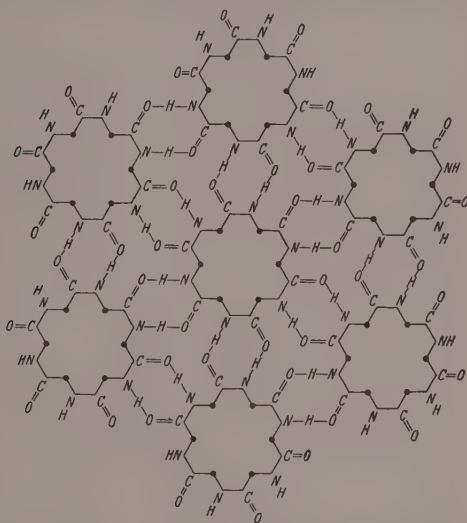


Abb. 2. Schema der Vernetzung von Polypeptidketten (Cycloltheorie nach WRINCH).

die von WRINCH¹⁾ entwickelte Cycloltheorie erinnert, die, wie die Abb. 2 erkennen läßt, eine völlige Vernetzung der Polypeptide durch NH- und CO-Gruppen vorsieht. So stellt sich auch der Vorgang des Faltens der Polypeptidketten bei der Umwandlung von β -Keratin in α -Keratin nach ASTBURY und WRINCH²⁾ als eine innermolekulare Transformation eines faserförmigen in ein „globulares“ Protein dar, einerlei, ob man im speziellen eine Lactim-Lactam³⁾ oder Keto-Enol-Umlagerung in 6er- oder 5er-Ringe annimmt (Abb. 3).

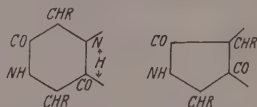


Abb. 3. Möglichkeiten einer Ringbildung aus Polypeptidketten im α -Keratin nach ASTBURY und WRINCH.

¹⁾ Vgl. D. M. WRINCH und D. JORDAN LLOYD, *Nature* **138** (1936) 758.

²⁾ W. T. ASTBURY und D. M. WRINCH, *Nature* **139** (1937) 798. W. T. ASTBURY, *Nature* **140** (1938) 968.

³⁾ F. C. FRANK in W. T. ASTBURY und H. J. WOODS, loc. cit. Anm. 2, S. 265.

An allen diesen Modellen ist vielleicht weniger ihre Wahrscheinlichkeit in dieser Form bemerkenswert, als vielmehr die Bestrebung, derartige Modellvorstellungen anzunehmen in der Absicht, eine Brücke zwischen dem kettenförmigen und dem netzförmigen Bauelement bei den Proteinen zu schlagen. Eine Rostbildung im Keratin der Wolle nimmt denn auch ASTBURY als allgemeines Bauprinzip an, und zwar in der Weise, daß die Roste¹⁾ durch Haupt- und Seitenketten gebildet werden, während nach unserer Auffassung die Verknüpfung der Polypeptidketten in der sogenannten „backbone“-Ebene stärker und enger ist als in der dazu senkrechten Richtung der Seitenkettenbindung, weshalb auch die Vernetzung der Ketten zwischen CO- und NH-Gruppen (backbone) als wahrscheinlich angesehen wird. Die Gründe, welche diese Annahme stützen, sollen nun im einzelnen näher besprochen werden.

An den Beginn stellen wir einige Analogien, die uns über die Kräfteverhältnisse in den beiden zur Hauptkette senkrechten Richtungen besonders im Hinblick auf den allgemeinen Bauplan der Proteine einen Aufschluß geben. An den verschiedensten Proteinen, wie Tabaksamenglobulin, Edestin, Pepsin, denaturiertem Eialbumin, Serumalbumin, Trypsin und anderen wurden röntgenographisch jeweils zwei charakteristische Abstände bei etwa $10'4 \pm 0'6 \text{ \AA}$ und bei $4'6 \pm 0'1_5 \text{ \AA}$ festgestellt, die sich als zwei diffuse Ringe im Diagramm zu erkennen geben²⁾; sie entsprechen dem Abstand der Hauptketten in der Seitenkettenrichtung bzw. dem in der auf beiden senkrecht stehenden Richtung („backbone“-Bindung). Dazu wurde bereits von ASTBURY bemerkt, wie ungleich weniger veränderlich der Abstand in dieser Rückgratebene gegenüber dem Seitenkettenabstand ist, was bereits für eine festere Bindung in der „backbone“-Richtung sprechen könnte. Deutlicher tritt diese Tatsache hervor, wenn man die Quellung derartiger Polypeptide betrachtet. ASTBURY und LOMAX²⁾

1) Von einem Rost zu sprechen hat natürlich nur einen Sinn, wenn der Zusammenhalt in dem Rost so kräftig ist, daß er auch isoliert vorkommen kann, ohne ganz aufgeteilt zu werden. In seiner Diskussionsbemerkung spricht SCHIEBOLD*) von einer Rostbildung in unserem Sinne, die er der Überlegung von ASTBURY zuschreibt. Wir betonen, daß die Auffassung der Rostbildung durch die backbone-Bindung erstmalig von uns entwickelt wurde, während ASTBURY noch in seiner letzten Arbeit an dem Rostbegriff durch die Seitenketten festhält.

2) W. T. ASTBURY und R. LOMAX, J. chem. Soc. London 1935, 846.

*) E. SCHIEBOLD, Diskussionsbemerkung zu E. ELÖD, Kolloid-Z. 96 (1941) 284.

konnten nachweisen, daß sich in der gequollenen Faser der Seitenkettenabstand erheblich mehr vergrößert als der Rückgratabstand. Eine derartige anisotrope Quellung bedeutet entweder das Vorhandensein verschiedenartiger oder verschieden starker Bindungen. Ein erster Hinweis für die stärkere Bindung der Hauptketten in der Richtung der „backbone“ kann in dem Verhalten der Micellen des β -Keramins in Horn bei der Orientierung gesehen werden, welches man in Wasserdampf gequetscht hat¹⁾. Hierbei stellen sich die Seitenketten senkrecht zur Quetschebene, in welcher die Hauptketten parallel gelagert sind. Man muß daraus entnehmen, daß die parallel zur Quetschebene gelagerten Hauptketten die Peptidrost bilden. EWLES und SPEAKMAN²⁾ sprachen erstmalig die Ansicht aus, daß die Wolle aus Zellen besteht, die durch molekulare Schichten begrenzt sind, wobei zwischen diesen parallelen Wänden ein Abstand von 10.3 \AA (Seitenkettenabstand) herrscht. Die einzelnen Micellen der Wolle sind aus wenigen derartigen Rosten aufgebaut, die dünne, flache Pakete bilden, in welchen die Seitenketten unter einem stumpfen Winkel auf die größere Fläche des Micells, also auf den durch die Backbonebindung verknüpften Hauptketten entstehenden Rosten angeordnet sind. Denaturierte Proteine, wie Pepsinpräparate, die von BERNAL und CROWFOOT³⁾ in ihrem strukturellen Aufbau eingehend untersucht wurden, sollen ebenfalls aus Schichten aufgebaut sein, die hier aus hexagonalen Molekülnetzen bestehen. Neuerdings betont auch NEURATH⁴⁾ auf Grund kristallchemischer Überlegungen die Notwendigkeit, daß bei Proteinfilmern die Seitenketten aus der Filmebene senkrecht nach oben und nach unten herausragen müssen. Bei der Faltung der Hauptketten in der Filmebene soll sogar eine Veränderung der Seitenketten eintreten.

Die Laminarstruktur.

Um unsere Auffassung von der Rostbildung der Ketten der Faserkeratine in der backbone-Richtung nachzuweisen, untersuchten wir, da die Randzonen an Haaren⁵⁾ nur schwer herauszupräparieren

¹⁾ W. T. ASTBURY und W. A. SISSON, loc. cit. Anm. 2, S. 265. ²⁾ J. EWLES und J. B. SPEAKMAN, Nature 122 (1928) 346. ³⁾ J. D. BERNAL und O. CROWFOOT, Nature 133 (1934) 794. ⁴⁾ H. NEURATH, J. phys. Chem. 44 (1940) 296.

⁵⁾ Ist der Rostcharakter in den Faserproteinen vorhanden, dann sollte er sich bereits im äußeren Aufbau bemerkbar machen. Da die Faser rotationssymmetrisch gewachsen ist, kann deshalb der laminare Charakter nur in einem Segment der Faser erfaßt werden.

und außerdem meist für eine röntgenographische Untersuchung zu klein dimensioniert sind, verschiedene Keratine, wie Borsten, Nägel und anderes. Nach dem so ähnlichen Aufbau dieser Naturstoffe mit der Wolle dürfte eine Übertragung der Ergebnisse auf letztere nicht mehr zu gewagt sein. Bei der äußeren Betrachtung von Fingernagelkeratin fällt unmittelbar auf, daß die Netz-(Rost-)Struktur stärker ausgeprägt ist als die Faserung. Röntgenographisch zeigt sich in der Tat, daß z. B. eine Vorzugsrichtung beim Fingernagel gar nicht vorhanden ist bzw. wenn von einer solchen gesprochen werden kann, liegt sie eher unter einem stumpfen Winkel zur Fingerrichtung¹⁾.

Kleine Plättchen derartiger Keratine wurden jeweils parallel und senkrecht zur äußeren Wandung aufgenommen. Um gleiche Absorptionsverhältnisse in beiden Stellungen zu erreichen, wurde das Präparat ebenso breit wie dick geschnitten. ASTBURY und SISSON²⁾ unternahmen bereits ähnliche Versuche, ebenfalls in der Absicht, eine natürliche höhere Orientierung aufzufinden. Man findet bei sämtlichen Präparaten den Seitenkettenreflex bei paralleler Stellung (Primärstrahl parallel zur Wand) etwas stärker ausgeprägt gegenüber dem weiter außen liegenden breiten Ring im α -Keratin als bei senkrechter Durchstrahlung des Präparates. Noch besser vergleicht man die Intensität des Seitenkettenreflexes jeweils mit der Meridianinterferenz (5.05 \AA). Diese Interferenz entspricht einem Abstand in der Faserrichtung³⁾ und besitzt daher in beiden seitlichen Durchstrahlungsrichtungen gleiche Intensität.

Die hier festgestellte Orientierung ist aber, was besonders bemerkt werden muß, bei weitem nicht so ausgeprägt, wie sie z. B. HEYN⁴⁾ an einem anderen natürlichen Faserstoff, den Chitinzellwänden, fand. Abb. 4a und 4b gibt die Anordnung der Hauptketten (Cellulose) und Proteinseitenketten wieder, wobei man erkennt, daß auch hier die langen Seitenketten im Abstände von 9.8 \AA senkrecht zu den Zellwänden stehen, die ihrerseits durch die stärkere Verknüpfung der Cellulosehauptketten im Abstand von 4.6 \AA entstehen.

¹⁾ J. C. DERCKSEN, C. C. HERINGA und A. WEIDINGER, *Acta neerl. morph.* 1 (1937) 31. ²⁾ ASTBURY und SISSON, loc. cit. Anm. 2, S. 265. ³⁾ ASTBURY deutete diese Interferenz ursprünglich als den Abstand der Pseudodiketopiperazininge. Neuerdings hat er diese Auffassung wieder aufgegeben. Wir glauben an eine Verwandtschaft mit der backbone-Interferenz von 4.65 \AA im β -Keratin, worüber demnächst gesondert berichtet werden soll. ⁴⁾ A. N. J. HEYN, *Protoplasma* 25 (1936) 372.

Die Ursache für die geringe Ausbildung der höheren Orientierung bei den Keratinen soll später noch erörtert werden.

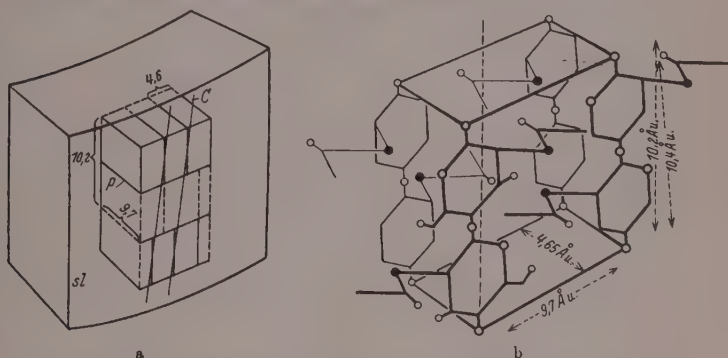


Abb. 4a und 4b. Lage der Einheitszelle von Chitin (Pilzchitin) zur Zellwand. C = Richtung der „Cellulosekette“ (b -Achse), P = Richtung der „Proteinseitenkette“ (a -Achse), sl Zellwand nach A. N. J. HEYN. \circ Sauerstoff, \bullet Stickstoff.

Abb. 5 und Abb. 6. Photometerkurven von Röntgenaufnahmen (Äquator).

Abb. 5. Stachelschweinborste mit Hg und Wasser behandelt. Abb. 6. Fingernagel. a) senkrecht, b) parallel zum Primärstrahl. Der Seitenkettenreflex (jeweils rechts) ist bei paralleler Durchstrahlung des Blättchens wegen der höheren Orientierung stärker ausgeprägt als bei senkrechter Durchstrahlung.



Abb. 5.



Abb. 6.

Wird bei paralleler Stellung der Seitenkettenreflex verstärkt, so heißt dies nichts anderes, als daß die langen Seitenketten senkrecht zur Wand stehen, zu welcher parallel die Roste gelagert sind. In den nächsten Abb. 5 und 6 sind die Photometerkurven verschiedener Keratindröntgenogramme in den zwei angegebenen Stellungen wiedergegeben. Der mit freiem Auge kaum erkennbare Unterschied in der

Intensitätsverteilung kommt nunmehr genügend zum Ausdruck. Die höhere Orientierung liegt, verglichen mit der Blättchengröße, nur in sehr kleinen Bereichen vor. Dies geht unmittelbar aus Röntgenaufnahmen in der Faserrichtung (Primärstrahl parallel zur Faserrichtung, Blättchenebene senkrecht zur Kameraachse) hervor. Wir müssen daraus schließen, daß das Micell im α -Keratin sehr klein ist und eine nur sehr geringe innere Ordnung hat.

Die Roststruktur der Faserproteine ist die Ursache für die lamellare Ausbildung der Micellen und gibt nach unserer Auffassung (Rostbildung der Polypeptidketten in der backbone-Richtung) die Erklärung für die an den Wänden von Faserproteinen auftretenden Interferenzverhältnisse¹⁾.

HERRMANN, ABITZ und GERNGROSS²⁾ sowie später KRATKY und MARK³⁾ zeigten, daß der Makroaufbau hochmolekularer Stoffe durch das Bestehen sogenannter nichtindividueller Micellen charakterisiert ist, indem durchlaufende Hauptketten an verschiedenen Stellen geordneten Bereichen (Micellen), an anderen Stellen ungeordneten Gebieten (amorphe Teile) angehören. Während in neuester Zeit HOSEMANN⁴⁾ auf Grund der FRESNEL-Streuung (Röntgenstreuung isolierter Teilchen bei Berücksichtigung ihrer Form) z. B. bei Cellulose zu einem ziemlich aufgelösten Aufbau der rotationssymmetrischen Micellen untereinander gelangt, halten die meisten Forscher, wie MEYER und VAN WYCK⁵⁾, KRATKY⁶⁾, an einer weitgehenden Ordnung und Parallelisierung der Hauptketten fest.

Für den Fall des Keratins müßten wir die Theorie der nicht-individuellen Micellen dahin erweitern, daß beim Haarkeratin mehr oder weniger ausgeprägte Roste als Strukturelemente an Stelle der Ketten anzunehmen sind; diese Roste können zueinander parallel

¹⁾ Zu dem völlig gleichen Ergebnis kommt auch JANSSEN*), der die Rostbildung wie wir durch die Verknüpfung der Hauptketten senkrecht zu den Seitenketten sieht und nicht, wie ASTBURY ursprünglich annahm, von einer Rostbildung (grid) in den Seitenketten spricht. ASTBURY vertritt auch in seinen neuen Kollagenarbeiten†) weiterhin seine alte Rostbildungstheorie. ²⁾ W. ABITZ, O. GERNGROSS und K. HERRMANN, *Naturwiss.* 18 (1930) 754. ³⁾ O. KRATKY und H. MARK, *Z. physik. Chem. (B)* 36 (1937) 129. ⁴⁾ H. HOSEMANN, *Z. Elektrochem.* 46 (1940) 535. ⁵⁾ K. H. MEYER und A. J. A. VAN WYCK, *Z. Elektrochem.* 47 (1941) 353. ⁶⁾ O. KRATKY, *Kolloid-Z.* 96 (1941) 301.

*) L. W. JANSSEN, *Protoplasma* 33 (1939) 410.

†) W. T. ASTBURY, *J. int. Soc. Leather Trades Chemists* 24 (1940) 69.

liegen, paketiert (Micellen) oder ungeordnet (amorph) sein. Der Abstand parallelisierter Rostebenen beträgt entsprechend dem Seitenkettenreflex etwa 9.8 \AA . Ein derartiger Aufbau der Keratine mit durchlaufenden Netzflächen, wie er in Abb. 7a und 7b dargestellt ist, würde erklären, daß selbst bei schwachen Seitenkettenbindungen (Salzbindungen müßten bereits in sauren oder alkalischen Medien leicht aufgehen) durch die ausgedehnten und ineinander übergehenden Flächen eine hohe Stabilität der Faser erreicht wird.

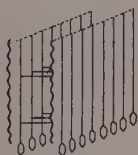


Abb. 7a.

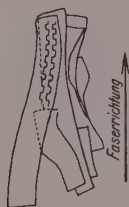
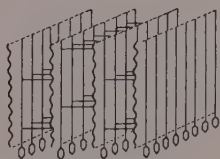


Abb. 7b.

Abb. 7a. Schematische Darstellung des Proteinaufbaues aus Lamellen nach L. W. JANSSEN.

Abb. 7b. Schematische Darstellung zur Laminarstruktur der Wollfaser. Lamellen aus einem Faserstück (seitliche Ansicht).

Hinsichtlich der Frage, wieviel im α -Keratin paketiert, also kristallisiert ist, wollen wir nur eine vergleichende Betrachtung anstellen. Die Abb. 8a, 8b und 8c zeigen die Röntgenogramme von Seide, β -Keratin und α -Keratin. Bereits die Seide soll nach BRILL¹⁾ nur etwa 40% kristallisierte Peptide enthalten. Demnach muß der Gehalt an Kristalliten (Micellen) gegenüber den ungeordneten, amorphen Teilen im β -Keratin noch wesentlich kleiner sein. Aus einer Photometrierung von Röntgenogrammen des β -Keratins ergab sich eine beträchtliche Untergrundschwärzung, die sich an den Stellen, wo die Hauptschwärzungen des α -Keratins liegen, besonders bemerkbar machen. Sicherlich ist die Zahl der geordneten Bereiche im β -Keratin wesentlich kleiner als der Anteil der Micellen in der Seide. Ein Sprung von etwa derselben Größe im Verhältnis zwischen geordneter und ungeordneter Streuung ergibt sich beim Vergleich zwischen β -Keratin und α -Keratin. Von einem System von Interferenzen, das von einem

¹⁾ R. BRILL, Liebigs Ann. Chem. **431** (1923) 2021. K. H. MEYER und H. MARK, Ber. deutsch. chem. Ges. **61** (1928) 1932.

Gitter herrührt, kann beim α -Keratin nicht mehr gesprochen werden, wenn auch der Fasercharakter eine gittermäßige Ordnung wahrscheinlich macht. In diesem Zusammenhang weisen wir darauf hin, daß Misch¹⁾ bei der Dehnung von Polyvinylacetat Diagramme mit Vorzugsrichtungen erhält, ohne daß eine Kristallisation eintritt²⁾. Ebenso weiß man aus den Erscheinungen bei quasi-

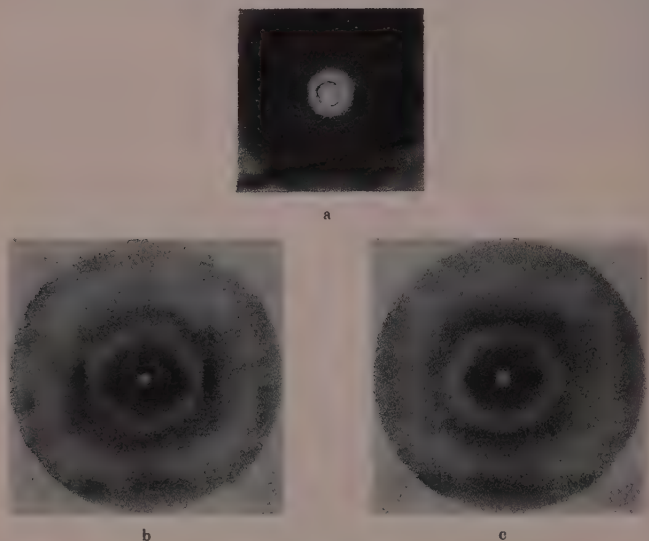


Abb. 8. Röntgenogramme von a) Naturseide, b) β -Keratin, c) α -Keratin.

¹⁾ L. Misch und L. Picken, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 398.

²⁾ Wir können uns der Auffassung von Schiebold*) nicht anschließen, nach welchem das α -Keratin der Wolle wegen der vorhandenen Anisotropie kristalliner oder teilweise kristalliner Natur sein muß. Im Röntgenogramm ist ja gerade die gesamte Streuung erfaßt. Der starke Seitenkettenreflex z. B. muß bzw. kann nicht vom „micellaren“ Anteil allein stammen. Im übrigen hält der Verfasser eine teilweise Kristallisation beim Übergang vom α - zum β -Keratin für möglich. Als Strukturmodelle werden beim α -Keratin einschließlich dem superkontrahierten Keratin drei Formen vorgeschlagen: α , α' und α'' . Sie sind in dieser Reihenfolge in Übereinstimmung mit unseren Annahmen im wesentlichen immer stärker gewellt und einge-

*) E. Schiebold, Diskussionsbemerkung zu E. Flöd, Kolloid-Z. **96** (1941) 284.

kristallinen Flüssigkeiten, die in äußeren Feldern (elektrischen oder magnetischen) orientiert werden, daß anisotrope Diagramme nicht unbedingt an das Vorhandensein gittermäßiger Bereiche im Sinne einer echten Kristallisation gebunden sind. Wir neigen deshalb mehr dazu, die α -Keratinphase als Zwischenzustand zwischen Kristall und amorphem Körper anzusprechen. Natürlich kann man hier die allgemeine Frage stellen, wo die Grenze zwischen diesen Zuständen zu ziehen ist. Zweifelsohne kann, sofern man an dem α -Keratinkristall festhält, der Anteil solcher gegenüber der Hauptmenge nur verschwindend gering sein, ganz abgesehen davon, daß wegen der Kleinheit solcher echter Micellen alle Übergänge von diesem zum Einzelrost gegeben sind. Wir nehmen ein ungefähr paralleles System von Rosten oder Wellrosten an, die etwa im Abstand von 9.8 \AA liegen. Im Falle eines Wellrostes bleibt die Ordnung in der Faserachse bestehen, ebenso in der Seitenkette, hier allerdings wird die Schwankung wesentlich größer und nur eine kleine Zahl von Rosten wird parallelisiert sein (z. B. ergeben fünf Roste ein 50 \AA dickes Paket), was die breite äquatoriale Ausdehnung der reziproken Gitterpunkte zur Folge hat. Keine gittermäßige Ordnung herrscht jedoch in der Richtung der backbone-Ebene, in welcher Dimension die Roste parallel zueinander beweglicher sind. C. HERMANN leitete 18 mesomorphe Translations-typen ab und beschrieb die typischen dabei auftretenden Röntgenogramme¹⁾. Von diesen kommen für eine nähere Diskussion hinsichtlich der Struktur des α -Keratins folgende in Frage:

rollt. Daß sich röntgenographisch außer dem von uns festgestellten Anisotropieverlust bei immer stärkerer Knäuelung keine charakteristische Veränderung der Interferenzen feststellen läßt, spricht wohl eher für unsere Annahme, wonach von einer in Frage kommenden dreidimensionalen Ordnung wesentlicher Bereiche des α -Keratins nicht mehr gesprochen werden kann. Geht man dazu über, die α -Kristallite bei SCHIEBOLDS Strukturen von α , α' und α'' als sehr klein und wenig aufzufassen, so gehen wohl beide Vorstellungen ineinander über. Eine Entscheidung in dieser Frage dürfte sich bestenfalls mit monochromatischer langwelliger Röntgenstrahlung herbeiführen lassen.

¹⁾ Es werden vier Arten von Translationen unterschieden, die mit S -, R -, D - und P -Translation bezeichnet sind. Die S -Translation ist die allgemeine statistische, R die reziproke, D eine echte direkte Translation und P eine Pseudo-translation. Der amorphe Körper ist durch drei in linear unabhängigen Richtungen statistische Translationen gegeben, also S, S, S . Der Kristall als anderer Grenzfall kann beschrieben werden durch $(RD), (RD), (RD)$. Dieses Doppelsymbol folgt aus der Tatsache, daß durch drei echte Translationen zugleich auch die drei reziproken Translationen erfüllt sind (vgl. C. HERMANN, Z. Kristallogr. (A) **79** (1931) 186).

Für geradlinige parallele Ketten, die in beliebigem Abstand liegen und in der Kettenrichtung verschoben sind, heißt der Translations-typ *S, S, D*. Bei monochromatischer Strahlung ergeben sich Schichtlinien mit kontinuierlich ausgeschmierter Intensität. Beim Typ *R, R, D* — parallele Ketten in ihrer Richtung verschiebbar, die aber eine dazu geneigte Ebene nach einem Kreuzgitter schneiden — gibt eine monochromatische Drehaufnahme (oder Faser mit Rotationsstruktur) ein Schichtliniendiagramm mit verschmierten Schichtlinien, während der Äquator aus scharfen Einzelreflexen besteht. Der Translationstyp *R, D, (RD)* sieht eine Schar paralleler Ebenen vor, die in einer Richtung der Ebene verschiebbar sind. Eine monochromatische Röntgenaufnahme gibt bei Drehung um eine senkrecht zu dieser Verschiebungsrichtung (backbone-Richtung beim α -Keratin) liegende Achse (Faserichtung) Schichtlinien und Einzelreflexe auf diesen. Am Äquator können nur die Interferenzen von der Reflexion an den äquidistanten Netzen auftreten (Seitenkettenreflex). Die Sichel im Meridian beim α -Keratin entspräche der Schichtlinie (Faserperiode). Der Fall beim α -Keratin ist noch dadurch besonders charakterisiert, daß die Paketierung der Netze eben sehr gering ist und die Ketten in den Netzen (Rosten) eine Lageschwankung von 10° bis 20° aufweisen. Daneben überlagert sich noch eine allgemeine, mäßig orientierte Streuung, entsprechend innerer und Molekül-Interferenzen einzelner Roste und Ketten. Auf diese Weise läßt sich das Diagramm des α -Keratins am besten verstehen.

Etwa gleichzeitig mit unserer ersten Veröffentlichung¹⁾, in der wir uns zu einer Erweiterung bzw. Abänderung der ASTBURYschen Keratinmodelle bekannten, erschien von ASTBURY²⁾ eine Arbeit, worin er die Ansicht diskutiert, ob nicht auch die intramolekularen Faltungen des α -Keratins ihrem Wesen nach dem Typ des β -Keratins zuzurechnen sind. Um die orientierte Denaturierung des Excelsins zu erklären, nimmt der Verfasser ebenfalls an, daß bei dieser Umwandlung von globularem zum Faserprotein stets die β -Phase vorliegt, und bemerkt, daß die vorherrschende und maßgebende Bindung in der backbone-Richtung liegt, in der Wasserstoffbrücken zwischen den CO- und NH-Gruppen betätigt sein sollen.

Im Anschluß an diese Überlegungen wollen wir an dem einfachsten Modell des zunächst eben gedachten Rostes die Frage auf-

¹⁾ E. ELÖD, H. NOWOTNY und H. ZAHN, *Melliand Textilber.* **21** (1940) 385.

²⁾ W. T. ASTBURY, *Trans. Faraday Soc.* **36** (1940) 871.

werfen, ob derartige große Kräfte zum Zusammenschluß der Hauptketten in der backbone-Richtung auch vorhanden sein können. Mit den Abständen $\angle C=O=1.44$, $\angle C-C=1.54$, $\angle C-N=1.38$ und $\angle N-H=0.9 \text{ \AA}$ gelangen wir für die gestreckte Form zu einer Anordnung (siehe Abb. 9), worin sich die CO- und NH-Gruppen tatsächlich sehr stark nähern; die Schwerpunkte von O und H haben einen Abstand von nur 1.5 \AA .

Die Polarisation dieser beiden in Frage kommenden Gruppen ist außerordentlich groß, weshalb es in keiner Weise überrascht, wenn zwischen ihnen eine kräftige Bindung etwa in Form einer Wasserstoffbrücke besteht, wie sie kürzlich BRILL¹⁾ als wahrscheinlich angenommen hat²⁾.

Alle diese Ergebnisse und Überlegungen lassen uns den Schluß berechtigt erscheinen, daß die laminare Struktur in kleinsten Bereichen auch im Wollkeratin gewahrt bleibt³⁾.

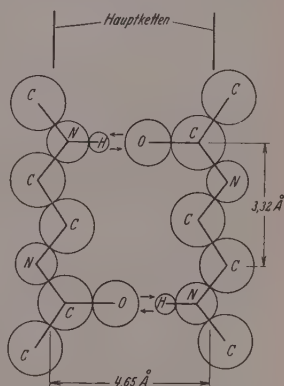


Abb. 9. Anordnung der Peptidketten im β -Keratin; die übrigen Atome bzw. Atomgruppen sind nicht mit eingezeichnet.

Wolle als Beispiel eines hochelastischen Körpers.

ELÖD, NOWOTNY und ZAHN⁴⁾ haben die Folgerungen aus dem Dargelegten für die mechanischen und elastischen Eigenschaften der Wolle ausführlich behandelt. Die Analogie zum Kautschuk ist eine sehr weitgehende. Daraus und auf Grund von vorläufigen Messungen des longitudinalen thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben wir den Versuch unternommen, die Wolle in die Reihe der hochelastischen Körper einzugliedern.

¹⁾ R. BRILL, Naturwiss. **29** (1941) 220. ²⁾ Er betont die Wichtigkeit dieser Bindung für den gesamten Wollaufbau sowie für das Verhalten in chemischer und mechanischer Hinsicht einschließlich der Überkontraktion. ³⁾ Vgl. auch den kürzlich von RECMUTH erschienenen Aufsatz (Melliand Textilber. **23** (1942) 1), wo Spindelzellen in tangentialer Anordnung in den Randzonen der Wollfaser gefunden wurden. ⁴⁾ ELÖD, NOWOTNY und ZAHN, loc. cit. Anm. 1, S. 276.

Schlußbetrachtung.

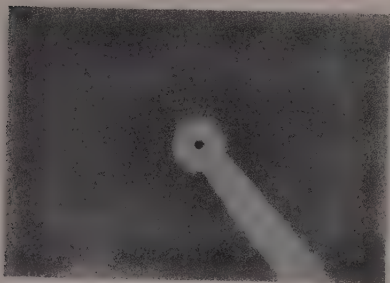
Heute weiß man, daß die Bildung laminarer Bauelemente häufiger vorkommt, als man früher annahm. Die Möglichkeit ist grundsätzlich immer gegeben, wenn keine völlige Rotationssymmetrie in der Hauptkette besteht. So konnten K. H. MEYER und VAN WYCK¹⁾ nachweisen, daß bei Cellulose (die allerdings zum überwiegenden Teil kristallisiert ist) ebenfalls natürliche lamellare Ausbildungen vorkommen, dergestalt, daß die Flächenelemente durch die ebenen Glucoseringe gebildet werden. In dieser Richtung sind die Bindungen der Ketten untereinander fester als in der dazu senkrechten. Demnach werden wahrscheinlich die Randpartien natürlicher Faser aus solchen Rostelementen aufgebaut. Es sei hier noch bemerkt, daß die natürliche höhere Orientierung mehr aussagt in bezug auf das Kräftespiel als die höheren Orientierungen, welche durch Deformation erzeugt werden. Solche, durch Pressen beispielsweise erzeugten, künstlichen, höheren Orientierungen kennt man an Naturseide und an Cellulose bereits seit einer Reihe von Jahren durch die Arbeiten von KRATKY und KURYAMA²⁾ und BURGENT und KRATKY³⁾. ASTBURY⁴⁾ erhielt, wie erwähnt, auch beim β -Keratin durch Quetschen von Horn bei gleichzeitigem Dämpfen höher orientierte Präparate. BRILL⁵⁾ berichtete, daß beim Dehnen von Superpolyamidfasern (Nylon) ebenfalls Bereiche auftreten, welche laminare Bauelemente enthalten.

An Hydratcellulose verfolgten KRATKY und Mitarbeiter⁵⁾ den Dehnungsvorgang röntgenographisch. Die Besonderheiten im Fortschreiten der Ausbildung eines Faserdiagramms konnte nur durch die Annahme langgestreckter Blättchen erklärt werden.

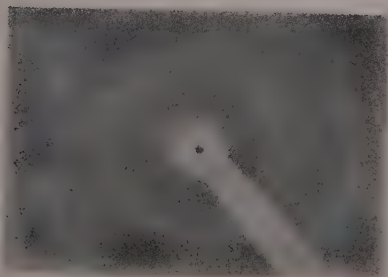
Auch im Falle des Kollagens wird hin und wieder von laminaren Micellen gesprochen. Abb. 10 zeigt die Röntgenogramme einer Hautpartikel, welche wir parallel und senkrecht aufgenommen haben. Hier erkennt man bereits mit freiem Auge den beträchtlichen Unterschied in der Intensitätsverteilung. Der Seitenkettenreflex ist bei paralleler Stellung kräftiger als bei senkrechter. Es ist also auch beim Kollagen

¹⁾ K. H. MEYER u. A. J. A. VAN WYCK, loc. cit. Anm. 5, S. 272. ²⁾ O. KRATKY und S. KURYAMA, Z. physik. Chem. (B) 11 (1931) 363. ³⁾ A. BURGENT und O. KRATKY, Z. physik. Chem. (B) 4 (1929) 401. ⁴⁾ W. T. ASTBURY und W. A. Sisson, loc. cit. Anm. 2, S. 265. ⁵⁾ R. BRILL, Diskussionsbemerkung zum Vortrag O. KRATKY, Heidelberg, 13. Juni 1941. ⁶⁾ O. KRATKY, Kolloid-Z. 96 (1941) 301. P. H. HERMANS, O. KRATKY und R. TREER, Kolloid-Z. 96 (1941) 301. B. BAULE, O. KRATKY und R. TREER, Z. physik. Chem. (B) 50 (1941) 255.

eine lamellare Struktur vorhanden, die sich bereits im natürlichen Wachstum bemerkbar macht. Analog wie beim Keratin stehen auch hier die Seitenketten senkrecht zu den Rosten, die ihrerseits gleichzeitig die begrenzenden Wände der Hautsubstanz bilden. Ganz analoge Ergebnisse erhielten wir an dem elastischen



a



b

Abb. 10. Röntgenaufnahmen einer verhornten Hautpartikel a) parallel, b) senkrecht zur Blättchenebene aufgenommen. Bei paralleler Stellung des Primärstrahles zur Ebene beobachtet man eine Verstärkung des inneren Ringes (Seitenkettenabstand) sowie eine Zunahme der Anisotropie.

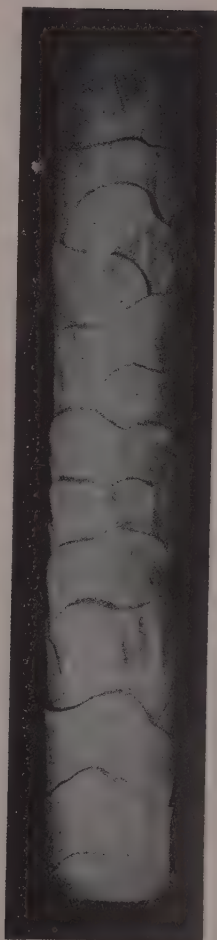


Abb. 11. Modell einer Merino - Wollfaser nach H. REUMUTH u. R. STÖHR.

Nackenband des Stieres¹⁾. Präparate, welche man um 100% gedehnt hatte, zeigen bei Durchstrahlung in paralleler Richtung eine mit bloßem Auge deutlich erkennbare Verstärkung der Seitenketteninterferenz gegenüber senkrechter Durchstrahlung.

Die Laminarstruktur im molekularen und micellaren Größenbereich hat zuweilen eine Reihe von bemerkenswerten Analogien zur Makrostruktur aufzuweisen. Im Falle der Wolle beachte man z. B. den morphologisch-histologischen Befund der ausgeprägten Schuppenbildung. Die Abb. 11 gibt eine schematische Darstellung des Aufbaues von Merinowolle nach REUMUTH-STÖHR wieder. Diese Darstellung, die seit früher Zeit aus genauen mikroskopischen Beobachtungen an Wollfasern hergeleitet wurde, erklärt sich nunmehr zwanglos aus der besprochenen Art der Feinstruktur. Auch die langen, flachen Spindelzellen, welche den Hauptbestandteil der Fasermasse ausmachen, beweisen in ihrer Form das laminare Bauprinzip.

Die Strukturuntersuchungen an Faserkeratinen wurden auf Anregung von Herrn Prof. Dr.-Ing. EGON ELÖD begonnen. Ihm sei für die Ermöglichung und stete Förderung der wärmste Dank ausgesprochen.

¹⁾ Herrn Dr. SCHLÖGEL, dem Direktor des Schlachthofes Baden-Baden, danken wir für die Bereitstellung von Versuchsmaterial.

Aus dem Laboratorium für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule Karlsruhe, zur Zeit Heidelberg.

Die photochemische Bildung von Dichlor- und Dibromäthan aus Äthylen und Chlor bzw. Äthylen und Brom.

Von

H. Schmitz, H.-J. Schumacher und A. Jäger.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 9. 2. 42.)

A. Die photochemische Reaktion zwischen Äthylen und Chlor wurde zwischen 25° und 40° C untersucht. Sie führt nahezu quantitativ zur Bildung von Dichloräthan. Die Reaktion ist homogen und verläuft nach der Gleichung:

$$+ \frac{d[C_2H_4Cl_2]}{dt} = k[J_{\text{abs.}}]^{1/2}[Cl_2][C_2H_4]^{1/2}.$$

Die Quantenausbeute bei 40° C, Chlor- und Äthylendruck von je 100 mm Quecksilber und einer absorbierten Lichtmenge von $3.7 \cdot 10^9 \text{ h}\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ beträgt rund $3 \cdot 10^6$ Moleküle/h ν . Der Temperaturkoeffizient der Reaktion liegt nur wenig oberhalb von Eins. Die Reaktion ist gegen Verunreinigungen sehr empfindlich. Sauerstoff hemmt stark; eine sensibilisierte Oxydation des Äthylens tritt jedoch nicht auf.

Es wird ein Mechanismus aufgestellt, der dem der photochemischen Phosgenbildung weitgehend ähnelt.

B. Die entsprechende Reaktion mit Brom wurde zwischen 60° und 80° C untersucht. Die Reaktion ist ebenfalls homogen und führt quantitativ zur Bildung von Dibromäthan. Die Reaktion ist stark druckabhängig. Je nach der Höhe des Gesamtdruckes läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch die zwei folgenden Grenzesetze beschreiben:

I. Für kleine Drucke:

$$+ \frac{d[C_2H_4Br_2]}{dt} = k_1 J_{\text{abs.}} \cdot P [C_2H_4] \frac{[Br_2]}{[Br_2] + k'};$$

II. Für hohe Drucke:

$$+ \frac{d[C_2H_4Br_2]}{dt} = k_{II} \sqrt{\frac{J_{\text{abs.}}}{P}} [C_2H_4] \frac{[Br_2]}{[Br_2] + k'}.$$

Der Druckeinfluß der verschiedenen Gase ist spezifisch, Äthylen wirkt besonders stark, Helium besonders schwach. Die Quantenausbeute beträgt bei 60° C, Äthylen- und Bromdrucken von je 100 mm Hg und einer absorbierten Lichtmenge von $3.1 \cdot 10^{11} \text{ h}\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ etwa $2 \cdot 10^5$ Moleküle/h ν . Der Temperaturkoeffizient ist im untersuchten Druckgebiet schwach negativ.

Auf Grund der verschiedenen Kettenabbrüche in den Druckgebieten I und II verläuft die Reaktionsgeschwindigkeit im ersten proportional dem Gesamtdruck und im zweiten proportional seiner Wurzel. Sauerstoff hemmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark, eine sensibilisierte Oxydation tritt nicht auf.

Es wird ein Mechanismus aufgestellt, der eine Deutung der Versuchsergebnisse gestattet.

Im Verlauf systematischer Untersuchungen über das Verhalten von Chlor im Licht gegenüber Kohlenwasserstoffen sollten, nachdem bereits einige substituierte Äthylene¹⁾ untersucht worden waren, nunmehr die Systeme Äthylen und Chlor und Äthylen und Brom untersucht werden.

A. Die photochemische Bildung von Dichloräthan²⁾.

Die Apparatur.

Die Apparatur ähnelte der, die sich bei den Untersuchungen von Reaktionen der gleichen Art bewährt hatte³⁾. Als Reaktionsgefäß diente ein solches aus Quarz von 5'0 cm Länge und 5'9 cm Durchmesser mit planen aufgeschmolzenen Stirnwänden, dessen Inhalt einschließlich Zuleitungen 140'5 cm³ betrug.

Da die Ausgangsprodukte bereits bei Zimmertemperatur einen genügend hohen Dampfdruck besitzen, wurden nur das das Reaktionsgefäß abschließende Ventil, das Manometer und die Zuleitungen auf höhere Temperaturen gebracht.

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus, Hanau, die in end-on-Stellung brannte und mit 2'8 A und 138 Volt belastet war. Da, wie zu erwarten, die Quantenausbeute der Reaktion sehr groß war, wurde vor die Lampe eine enge Lochblende gesetzt. Außerdem war zur weiteren Schwächung des Lichtes vor dieser noch eine Mattglasscheibe angebracht. Durch die Schottfilter BG 19 (2 mm), BG 17 (3 mm), BG 12 (1 mm), GG 3 (2 mm) wurde ein weitgehend ultrarot- und ultraviolettrees Licht der Wellenlänge 4358 Å ausgesondert. Das Lichtbündel im Reaktionsgefäß war schwach konvergent.

¹⁾ K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 285, 455. K. SCHOTT und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **49** (1941) 107.

²⁾ Der experimentelle Teil der in Teil A beschriebenen Arbeit wurde im wesentlichen von A. JÄGER durchgeführt. ³⁾ K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem., loc. cit.

Die Intensität des Lichtes wurde mit einer MOLLschen Flächen-thermosäule vor dem Thermostaten gemessen. Für die Lichtabsorption und Reflexion an der Glasscheibe des Thermostaten und der Vorderwand des Gefäßes wurden, wie aus Messungen mit stärkerem Licht hervorging, 28 % eingesetzt und hieraus die Intensität des in das Reaktionsgefäß eintretenden Lichtes berechnet. Geeicht wurde mit einer Kohlenfadenlampe des Bureau of Standards W. D. C.

Die Versuche wurden zwischen 25° und 40° C ausgeführt. Dieser Temperaturbereich mußte deshalb gewählt werden, weil bei höherer Temperatur die Geschwindigkeit der thermischen Reaktion zu groß war. Es konnte zwar durch Verstärkung des Lichtes das Verhältnis der Geschwindigkeit der Lichtreaktion zu der der thermischen Reaktion wieder in ein günstigeres Verhältnis gebracht werden, doch verlief die photochemische Reaktion dann zu schnell, um sie noch mit genügender Genauigkeit verfolgen zu können. Die Ablesungen am Manometer wurden stets im Dunkeln vorgenommen. Um die teilweise sehr kurzen Belichtungszeiten genau messen zu können, war in dem Strahlengang ein Kameraverschluß angebracht.

Reinigung der Gase.

Das verwendete Chlor wurde durch mehrmalige fraktionierte Destillation gereinigt und vom Sauerstoff befreit. Das Äthylen wurde einer Bombe entnommen und mehrfach zwischen -130°C und -140°C destilliert. Der Stickstoff wurde einer von der I. G. Griesheim gelieferten 1-Liter-Bombe (N_2 reinst) entnommen. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch hergestellt und wie üblich gereinigt. Das Difluordichlormethan wurde einer Bombe entnommen und mehrfach im Hochvakuum zwischen -60° und -70°C destilliert.

Die Versuche.

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß sofort nach Belichten eine schnelle exotherme Reaktion mit Druckabnahme stattfand. Die Reaktion war gegen Verunreinigungen äußerst empfindlich. Selbst Spuren von Sauerstoff hemmten die Reaktion fast vollständig. So verliefen z. B. jeweils die ersten Versuche nach Abschmelzen der Analysefalle noch nach mehrstündigem Pumpen unvergleichlich viel langsamer als im Normalfalle. Erst durch wiederholtes Spülen mit Chlor konnte die Reaktion wieder in den normalen Gang gebracht werden. Dies deutet darauf hin, daß die Reaktion mit sehr hoher Quanten-

ausbeute verläuft. Wie spätere Versuche zeigten, lag sie in der Größenordnung von 10^6 Molekülen/ $h\nu$.

Bei Versuchen mit Chlorüberschuß war die Druckabnahme nach Reaktionsende etwa 2% geringer als die Ausgangsmenge des Äthylens. Diese Differenz kann zum Teil durch das schädliche Volumen der Zuleitungen einschließlich Rückschlagventil — dieses war in die Kapillarleitung vor dem Manometer eingebaut, um letzteres bei einem Bruch der Apparatur vor dem eindringenden Thermostatenöl zu schützen — gedeutet werden. Sie wird aber im wesentlichen durch die bereits in der Füll- und Mischzeit einsetzende Dunkelreaktion bzw. durch eine nicht weiter untersuchte Nebenreaktion bedingt sein. Hierdurch wirken naturgemäß die Konzentrationen der Reaktions Teilnehmer, wenn auch nicht in stärkerem Maße, so doch in nur wenig kontrollierter Weise verändert.

Im Vergleich zur Druckabnahme wurde nur sehr wenig Säure gebildet. Da der Nachweis des während der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoffs in Gegenwart von Äthylen nicht jodometrisch durchgeführt werden konnte, wurden jeweils nach Ablauf der Reaktion bei Versuchen mit Chlorüberschuß (das Verhältnis $Cl_2:C_2H_4$ betrug etwa 4:1) Analysen durchgeführt. Nach Reaktionsende, d. h. nach fast völligem Verbrauch des C_2H_4 , wurden die Gase durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle gepumpt, und deren Inhalt auf Halogene und Säure analysiert. Es zeigte sich, daß nur etwa $1\frac{1}{2}\%$ Säure, bezogen auf den Gesamtchlorverbrauch, gebildet waren.

Es wird also im wesentlichen nur die Doppelbindung chloriert, das Endprodukt ist demnach das Dichloräthan ($C_2H_4Cl_2$). Die Bildung von Tri- oder Tetrachloräthan bzw. Penta- und Hexachloräthan geht, verglichen hiermit, sehr langsam vonstatten. Die Quantenausbeuten der verschiedenen Substitutionsreaktionen liegen offenbar um einige Größenordnungen unter der der Anlagerungsreaktion.

Man kann demnach für den größten Teil der Reaktion die Substitutionsreaktion vernachlässigen. Zur Berechnung der Konstanten wurden der Halogen- und der Äthylenwert ohne Korrektur benutzt. Der hierdurch bedingte maximale Fehler dürfte, solange man die Berechnung der Konstanten nur auf etwa 80% des Reaktionsablaufes ausdehnt, unterhalb von 10% liegen. Gegen Ende der Reaktion werden sich naturgemäß die durch die Ungenauigkeiten der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer bedingten Fehler stärker und stärker bemerkbar machen.

Die Intensität des Lichtes wurde so gewählt, daß das Verhältnis der Geschwindigkeit der photochemischen zur thermischen Reaktion groß, mindestens 20:1, war. Die Anfangskonzentrationen der Gase konnten nur in geringem Maße, das Chlor etwa im Verhältnis 1:2, das Äthylen im Verhältnis 1:4 variiert werden. Bei der zur Anwendung gelangenden Lichtintensität verlief nämlich die Reaktion bei höheren Chlor- bzw. Äthylendrucken mit zu großer Geschwindigkeit, andererseits konnten die Drucke auch nicht zu stark geschwächt werden, ohne wegen der fast stets vorhandenen Induktionsperiode Gefahr zu laufen, keine genügende Anzahl zuverlässiger Ablesungen mehr machen zu können.

Durch die bereits durch Spuren von Verunreinigungen hervorgerufene Induktionsperiode ist es erklärlich, daß die Konstanten zu Beginn der Reaktion in der Regel zu tief liegen.

In den folgenden Tabellen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in $^{\circ}\text{C}$, C_2H_4 den Druck an Äthylen, Cl_2 den von Chlor, N_2 den von Stickstoff und P den Gesamtdruck in mm Hg bei Versuchstemperatur. t ist die Zeit in Minuten, $\Delta p/\Delta t$ die Druckabnahme in mm je Minute und k die von Punkt zu Punkt aus der Gleichung:

$$\frac{d[C_2H_4Cl_2]}{dt} = k[Cl_2][J_{\text{abs.}}]^{1/2}[C_2H_4]^{1/2}$$

berechnete Geschwindigkeitskonstante.

Bei der Ausrechnung wurden stets die mittleren Werte der Drucke und für $J_{\text{abs.}}$ die dem Chlordruck entsprechenden Prozente des absorbierten Lichtes genommen.

Für die Geschwindigkeitskonstante der Versuche, bei denen das Licht durch ein Drahtgitter geschwächt wurde ($J' = J_0 \cdot 0.32$), gilt, da das Licht mit der Wurzel eingeht, die Beziehung: $k' = k \cdot \sqrt{0.32}$.

Der Einfluß der Cl_2 -Konzentration.

Um den Einfluß des Chlors festzustellen, wurden Versuche ausgeführt, bei denen sein Anfangsdruck im Verhältnis 1:2 geändert wurde. Aus eingangs erwähnten Gründen konnte dieses Verhältnis nicht in stärkerem Maße variiert werden. Da aber die Versuche mindestens bis zu 80% Umsatz durchgemessen wurden, so steigt das Chlorverhältnis, innerhalb dessen der Zusatz geprüft wurde, auf den Wert 8.

Wie die nachstehenden Versuche zeigen, verläuft die Geschwindigkeit proportional mit der ersten Potenz des Chlordruckes.

Nr. 19. $T=40^\circ$. $Cl_2=95.8$ mm. $C_2H_4=80.7$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	176.5	—
4 D ¹⁾	175.1	—
0.5	165.7	8.4
1	156.3	10.5
1.5	147.7	12.4
2	141.7	11.0
3	132.6	10.9
4.2	127.3	10.3
6.2	118.2	10.3
8.2	113.0	9.4

 $k_{\text{Mittel}} = 10.9 \cdot 10^{-3}$ Nr. 27. $T=40^\circ$. $Cl_2=52.6$ mm. $C_2H_4=78.4$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	131.0	—
4 D	129.0	—
0.33	125.5	11.6
0.66	122.5	11.3
1.17	118.3	12.2
2.0	112.3	13.2
2.75	107.8	14.2
3.75	103.3	14.4
5.25	99.8	11.0
7.25	96.8	10.4

 $k_{\text{Mittel}} = 12.6 \cdot 10^{-3}$

Zur Berechnung von k_{Mittel} wurden nur solche Werte der Konstanten verwandt, die weder durch die Induktionsperiode noch durch den Geschwindigkeitsabfall am Ende der Reaktion beeinflusst waren.

Die hier angegebenen Versuche sind die, bei denen die Konstanten die größten Abweichungen voneinander zeigten. Der Mittelwert der Konstanten aller bei 40°C ausgeführten Versuche ist $k=11.7 \cdot 10^{-3}$.

Der Einfluß der Lichtintensität.

Um zu prüfen, ob die Geschwindigkeit der Reaktion mit der Wurzel oder proportional der Intensität des absorbierten Lichtes verläuft, wurde ein Drahtgitter in den Strahlengang eingesetzt. Es schwächte das Licht auf den 0.32. Teil ($J' = J_0 \cdot 0.32$). Diese Versuche sind mit J' bezeichnet.

Da bei der Berechnung der Konstanten die Änderung der Lichtintensität nicht berücksichtigt wird, tritt bei den mit J' durchgeführten Versuchen an Stelle von k eine neue Konstante k' . Verläuft die Reaktion proportional $J_{\text{abs.}}$, so muß man für k' einen Wert von $k' = k \cdot 0.325 = 3.75 \cdot 10^{-3}$ erwarten, verläuft sie dagegen mit der Wurzel, so muß $k' = k \sqrt{0.32} = 6.6 \cdot 10^{-3}$ sein. Da für $k' = 6.7 \cdot 10^{-3}$ gefunden wurde, folgt, daß $J_{\text{abs.}}$ mit der Wurzel in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht.

¹⁾ D bedeutet „dunkel“, d. h. Ablauf der Reaktion während der angegebenen Zeit im Dunkeln.

Nr. 62. $T=40^{\circ}$. J' .
 $Cl_2=100.2$ mm. $C_2H_4=149.6$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	249.8	—
4 D	247.8	—
0.5	239.9	4.7
1	231.4	6.0
1.5	223.4	6.7
2	216.9	6.6
3.33	203.3	6.8
4.33	195.3	7.5
5.33	190.3	5.9
6.33	186.0	6.2
8.33	179.4	6.2

$$k_{\text{Mittel}} = 6.5 \cdot 10^{-3}$$

Nr. 60. $T=40^{\circ}$. J' .
 $Cl_2=100.0$ mm. $C_2H_4=152.0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	252.0	—
4 D	250.0	—
0.5	243.9	3.6
1	237.1	4.5
2	222.7	6.0
3	210.2	7.3
4	201.6	6.9
5	195.1	6.7
7	185.7	6.7
9	179.3	6.8
11.2	175.7	6.6

$$k_{\text{Mittel}} = 6.7 \cdot 10^{-3}$$

Bei den Versuchen ist häufig zu Beginn eine Induktionsperiode vorhanden. Sie wird durch geringe Verunreinigungen hervorgerufen, die noch im Gefäß bzw. den Reaktionsgasen vorhanden waren und erst während der Reaktion verbraucht werden.

Gegen Ende der Reaktion fallen die Konstanten ab.

Der Einfluß der C_2H_4 -Konzentration.

Aus den Versuchen, bei denen die Anfangskonzentration des C_2H_4 im Verhältnis 1:4 geändert wurde, geht eindeutig hervor, daß die C_2H_4 -Konzentration mit der Wurzel in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht.

Nr. 59. $T=40^{\circ}$. J' .
 $Cl_2=102.2$ mm. $C_2H_4=51.2$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	153.4	—
4 D	151.8	—
1	140.8	5.9
2	132.8	5.4
3	126.3	5.9
4	121.0	6.1
5	116.7	6.2
6	113.7	5.3
8	109.7	4.5

$$k_{\text{Mittel}} = 5.9 \cdot 10^{-3}$$

Nr. 61. $T=40^{\circ}$. J' .
 $Cl_2=101.7$ mm. $C_2H_4=100.5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	202.2	—
4 D	200.9	—
0.5	194.1	4.8
1	187.1	5.7
2	173.7	7.0
3	163.2	7.5
4	155.0	7.9
5	148.8	7.7
6	144.4	6.8
8	138.4	5.9
11	132.5	5.5

$$k_{\text{Mittel}} = 7.1 \cdot 10^{-3}$$

Nr. 63: $T=40^{\circ}\text{C}$. J' . $Cl_2=102.5\text{ mm}$. $C_2H_4=203.5\text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	306.0	—
4 D	304.0	—
0.5	294.7	4.6
1	284.9	5.9
1.5	275.9	6.5
2	268.5	6.5
3	256.5	6.8
4	247.5	7.1
5	241.1	6.6
7	231.1	7.5
10	222.7	7.2
15	216.7	5.4
$k_{\text{Mittel}} = 6.9 \cdot 10^{-3}$		

Der Temperaturkoeffizient und die Quantenausbeute der Reaktion.

Die Größe der Quantenausbeute ließ für die Reaktion nur eine geringe Temperaturabhängigkeit erwarten. Um den Temperaturkoeffizienten zahlenmäßig festzulegen, wurde eine Versuchsreihe bei 25°C durchgeführt.

Nr. 49. $T=25^{\circ}\text{C}$. J' . $Cl_2=100.0\text{ mm}$. $C_2H_4=152.2\text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	252.0	—
4 D	250.4	—
0.5	243.6	3.9
1	236.8	4.5
2	224.2	5.1
3	212.7	6.2
4	204.0	6.3
6	191.2	6.7
8	183.2	6.5
10	177.7	6.5
$k_{\text{Mittel}} = 6.2 \cdot 10^{-3}$		

Nr. 64. $T=25^{\circ}\text{C}$. J' . $Cl_2=101.2\text{ mm}$. $C_2H_4=102.0\text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	203.2	—
4 D	201.2	—
0.5	195.6	3.9
1	190.2	4.4
2	170.2	5.4
3	169.5	5.9
4	161.5	6.3
5.8	152.3	5.3
7.8	145.1	5.2
9.8	139.9	5.0
11.8	136.7	3.8
$k_{\text{Mittel}} = 5.5 \cdot 10^{-3}$		

Aus den für die verschiedenen Versuche erhaltenen Konstanten ergibt sich für k' bei 40°C ein Mittelwert von $6.7 \cdot 10^{-3}$ und bei 25°C ein solcher von $5.9 \cdot 10^{-3}$. Der Temperaturkoeffizient für 10°C Temperaturerhöhung beträgt hiernach $(6.7/5.9)^{2/3} = 1.09$. Entsprechend der nicht sehr hohen Versuchsgenauigkeit ist dem Zahlenwert des Temperaturkoeffizienten kein sehr großer Wert beizumessen. Sicher ist lediglich, daß der Temperaturkoeffizient schwach positiv ist.

Aus den Messungen der Lichtintensität ergab sich, daß die Quantenausbeute bei 40° C, einem Chlor- und Äthylendruck von je 100 mm *Hg* und einer absorbierten Lichtmenge von $3.7 \cdot 10^9 \text{ } h\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ rund $3 \cdot 10^6$ Moleküle/ $h\nu$ beträgt.

Versuche mit Fremdgaszusatz.

Um den Einfluß des Gesamtdruckes zu prüfen, wurden Versuche mit Zusatz von Stickstoff und Difluordichlormethan durchgeführt.

Zunächst wurde Stickstoff zugesetzt, der einer Bombe entnommen und, um ihn vom Sauerstoff zu befreien, bei 400° C über ein Kupferdrahtnetz geleitet wurde. Die Reaktion wurde durch ihn jedoch nahezu völlig unterdrückt. Erst nach Ablauf von Stunden ließ sich eine geringe Druckänderung feststellen. Es war anzunehmen, daß diese Hemmung durch Spuren von Sauerstoff, die noch in dem Stickstoff enthalten waren, hervorgerufen wurde. Es wurde daraufhin von der I. G. Griesheim gelieferter Stickstoff „rein“ (Gehalt an O_2 etwa $1/1000$ mm) zugesetzt. Die Geschwindigkeit der Reaktion wurde jedoch auch in diesem Falle noch gehemmt, und zwar wurde sie auf etwa den 10. Teil herabgedrückt. Es lag nahe, anzunehmen, daß auch hier der geringe Sauerstoffpartialdruck für die Reaktionshemmung verantwortlich zu machen ist. Aus diesem Grunde wurde nunmehr Dichlordifluormethan, CCl_2F_2 , als Zusatzgas gewählt. Dieses Gas läßt sich verhältnismäßig bequem durch Destillieren im Hochvakuum zwischen 60° und – 70° C von den letzten Sauerstoffspuren befreien. Falls ein Druckeinfluß vorhanden ist, so sollte dieses Gas, infolge seines großen Moleküldurchmessers, eine relativ starke Geschwindigkeitsänderung hervorrufen.

Wie Versuch 66 zeigt, ist beim Arbeiten mit völlig sauerstofffreien Gasen kein Druckeinfluß vorhanden.

Nr. 66. $T = 40^\circ \text{C}$. J' . $\text{Cl}_2 = 103.0$ mm. $\text{C}_2\text{H}_4 = 100.4$ mm. $\text{CCl}_2\text{F}_2 = 310.0$ mm.

$\Sigma A t$	P	$k \cdot 10^3$
0	513.4	—
4 D	511.8	—
0.5	505.2	4.6
1	498.3	5.5
2	488.3	4.8
3	477.8	6.6
4	469.8	6.6
5	463.4	6.7

$$k_{\text{Mittel}} = 6.0 \cdot 10^{-3}$$

Der Einfluß des Sauerstoffs.

Nach den bisherigen Erfahrungen war zwar schon damit zu rechnen, daß Sauerstoff einen stark hemmenden Einfluß ausübt. Dies sollte jedoch durch Versuche mit Sauerstoffzusatz exakt nachgewiesen werden. Ferner sollte festgestellt werden, ob nach Zusatz größerer Sauerstoffmengen eine sensibilisierte Oxydation eintritt.

Es wurden folgende Ergebnisse gefunden: Bereits Zusatz von 1 mm Sauerstoff hemmt die Reaktion äußerst stark. Nach einstündigem Belichten liegt unter diesen Bedingungen der durch die Chlorierung bedingte Umsatz in der Größenordnung von 1 mm. Werden größere Mengen von Sauerstoff zugegeben, etwa einige 100 mm, so ist auch nach stundenlangem Belichten keinerlei Reaktion festzustellen. Es tritt demnach keine sensibilisierte Oxydation ein, die als Kettenreaktion erfolgt.

Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die photochemische Bildung von Dichloräthan aus Äthylen und Chlor verläuft in homogener Reaktion über eine Kette von großer Länge. Die Quantenausbeute beträgt bei 40° C, Chlor- und Äthylen- drucken von 100 mm Quecksilber und einer absorbierten Lichtmenge von $3 \cdot 7 \cdot 10^9 \text{ h}\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ rund $3 \cdot 10^6$ Moleküle/h ν .

2. Die Geschwindigkeit verläuft, zumindestens solange man die Drucke nicht unter 100 mm senkt, unabhängig vom Totaldruck nach der Gleichung:

$$\frac{d[C_2H_4Cl_2]}{dt} = k[J_{\text{abs.}}]^{1/2}[Cl_2][C_2H_4]^{1/2}.$$

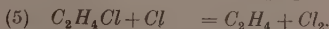
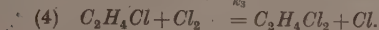
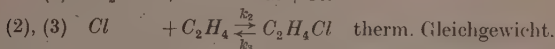
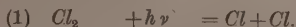
3. Der Temperaturkoeffizient ist klein, er beträgt je 10° Temperaturerhöhung etwa 1.1.

4. Die Reaktion ist, wie viele andere Reaktionen mit ähnlich großer Kettenlänge, z. B. die photochemische Bromierung des Acetylens und die photochemische Bildung des Chlorwasserstoffes, gegen Verunreinigungen außerordentlich empfindlich.

5. Sauerstoff hemmt die Reaktion äußerst stark. Eine sensibilisierte Oxydation des Äthylens tritt jedoch nicht ein.

Es handelt sich nun darum, den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Das Reaktionsschema muß naturgemäß zu obiger Geschwindigkeitsgleichung führen. Diese ist, wie man sofort sieht, der die photochemische Phosgenbildung darstellenden Gleichung völlig analog gebaut. Man wird dementsprechend, zumal es sich um eine dieser

nah verwandte Reaktion handelt, einen entsprechenden Reaktionsmechanismus¹⁾, d. h. ein thermisches Gleichgewicht der Art $C_2H_4 + Cl \rightleftharpoons C_2H_4Cl$ annehmen müssen. Die Grundreaktionen derartiger Reaktionen sind ja schon seit längerem bekannt²⁾. Das Reaktionsschema lautet demnach:



Hieraus erhält man für die Bildung der Geschwindigkeit von Dichloräthan die Gleichung:

$$\frac{d[C_2H_4Cl_2]}{dt} = \frac{k_4}{k_5^{1/2} \cdot K_{C_2H_4Cl}^{1/2}} [J_{\text{abs.}}]^{1/2} [Cl_2] [C_2H_4]^{1/2},$$

die, wenn man $\frac{k_4}{k_5^{1/2} \cdot K_{C_2H_4Cl}^{1/2}} = k$ setzt, mit der experimentell gefundenen übereinstimmt.

Der Abfall der Konstanten gegen Ende der Reaktion dürfte einmal durch die bereits erwähnten Fehler in der Konzentration der Reaktionsteilnehmer, vor allem aber dadurch bedingt sein, daß mit absinkender Konzentration des C_2H_4Cl der zusätzliche Kettenabbruch durch Diffusion der Cl -Atome an der Wand mehr und mehr in Erscheinung tritt.

Die Hemmung der Reaktion durch Verunreinigungen wird dadurch erfolgen, daß Cl -Atome oder C_2H_4Cl -Radikale weggefangen werden. Die Sauerstoffhemmung erfolgt, wie in analogen Fällen, durch schnelle Reaktion der C_2H_4Cl -Radikale mit Sauerstoff. Eine sensibilisierte Oxydation weiterer Äthylenmoleküle unterbleibt, da offenbar das so gebildete Produkt nicht unter Bildung eines Kettenträgers (ClO) zu zerfallen vermag.

Es wäre nun von Interesse, möglichst genaue Angaben über die Größe der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilreaktionen machen zu können. Fest liegt zunächst nur, daß infolge des schwach positiven Temperaturkoeffizienten dem Ausdruck

$$q_4 - (1/2 q_5 + 1/2 Q_{C_2H_4Cl})$$

ein, wenn auch kleiner, positiver Wert zukommt. Aus der Tatsache,

¹⁾ M. BODENSTEIN, W. BRENSCHEDE und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 121. ²⁾ H.-J. SCHUMACHER, Angew. Chem. 49 (1936) 613; 53 (1940) 501.

daß das thermische Gleichgewicht $C_2H_4 + Cl \rightleftharpoons C_2H_4Cl$ eingestellt sein soll, ist ferner zu folgern, daß die Reaktion (4), die ja mit der Reaktion (3) $C_2H_4Cl \rightarrow C_2H_4 + Cl$ konkurriert, gegenüber dieser so langsam erfolgt, daß das Gleichgewicht nicht merklich gestört wird¹⁾.

Sicher ist, daß Reaktion (5) nur eine sehr geringe Aktivierungsenergie benötigt, etwa 1 bis 2 kcal. Da offenbar selbst Spuren von Sauerstoff die Konzentration des C_2H_4Cl außerordentlich stark herabsetzen, muß Sauerstoff sehr viel schneller mit diesem Radikal reagieren als Chlor. Das Geschwindigkeitsverhältnis beider Reaktionen läßt sich zwar nur in sehr grober Weise abschätzen, dürfte aber sicher 10^6 oder mehr betragen. Dies würde besagen, daß, bei Annahme gleicher sterischer Faktoren und eines trägheitslosen Ablaufes der Reaktion mit Sauerstoff, der Reaktion (4) eine Aktivierungsenergie von etwa 8 kcal zukommt.

Ein solcher Wert stellt naturgemäß entsprechend der Tatsache, daß insbesondere die sterischen Faktoren der beiden in Frage stehenden Reaktionen sehr verschieden sein können — der der Reaktion mit Sauerstoff dürfte der kleinere sein —, nur eine rohe Schätzung dar. Ein Wert von 7 ± 3 kcal stimmt jedoch mit dem analoger Reaktionen überein²⁾. Die Bildungswärme des C_2H_4Cl aus C_2H_4 und Cl läßt sich aus den gleichen Gründen nur der Größenordnung nach angeben. Sie dürfte entsprechend der Gleichung $Q = 2q_4 - q_5 - 2q$ etwa 10 ± 5 kcal betragen. Für die Aktivierungsenergie der Teilreaktionen lassen sich folgende Werte angeben: $q_2 \sim 0$ kcal (geschätzt); $q_3 \sim 8 \pm 5$ kcal; $q_4 \sim 7 \pm 3$ kcal; $q_5 \sim 1 \div 2$ kcal (geschätzt).

B. Die Bromierung von Äthylen im Licht der Wellenlänge 546 m μ .

Die Apparatur.

Es wurde die gleiche Apparatur, wie sie in Teil A beschrieben ist, benutzt. Wegen des sehr hohen Absorptionskoeffizienten des Broms für Licht der Wellenlänge 436 m μ wurde jedoch mit der Quecksilberlinie 546 m μ belichtet. Auf diese Weise wurde vermieden, daß selbst bei Anwesenheit nur weniger Millimeter Brom nahezu alles Licht innerhalb eines schmalen Raumgebietes absorbiert wurde.

¹⁾ Es sind hier ähnliche Überlegungen anzustellen wie beim Phosgen. M. BODENSTEIN, W. BRENSCHEDE und H.-J. SCHUMACHER, loc. cit. ²⁾ H.-J. SCHUMACHER, Angew. Chem. 53 (1940) 501.

Zur Ausblendung der Linie $546\text{ m}\mu$ wurde an Stelle der in A angegebenen Lichtfilter ein Zeiß-Monochromatfilter *B* in den Strahlengang eingefügt. Die Intensität J_0 des in das Reaktionsgefäß einfallenden Lichtes betrug $1.75 \cdot 10^{14} \text{ h}\nu/\text{sec}$.

Reinigung der Gase.

Äthylen, das als Zusatzgas verwendete Difluordichlormethan (Frigen) und Sauerstoff wurden, wie bereits bei A beschrieben, gereinigt.

Das Brom wurde als Brom p. A. von Merck bezogen und zwecks weiterer Reinigung mit gepulvertem *KBr* geschüttelt und nach Überleiten über Phosphorpentoxyd mehrmals zwischen -10° und -80° C fraktioniert.

Das Helium war Bombenhelium der I. G. Griesheim. Es enthielt als nahezu einzige Verunreinigung etwa 5% Stickstoff. Durch Überleiten über mit flüssiger Luft gekühlte Aktivkohle wurde es von allen Fremdgasen befreit.

Alle verwendeten Gase waren völlig sauerstofffrei.

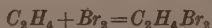
Die Versuche.

Vorversuche ergaben, daß das Temperaturgebiet zwischen 60° und 80° C zur Untersuchung der Reaktion besonders geeignet war.

Da der Dampfdruck des $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ bei 60° nur 65 mm beträgt, war es nicht zweckmäßig, bei tieferen Temperaturen zu arbeiten. Bei höheren Temperaturen machte sich dagegen die Geschwindigkeit der thermischen Reaktion zwischen Äthylen und Brom unangenehm bemerkbar, während sie im angegebenen Temperaturgebiet nur gering war. Sie betrug, solange mit Bromdrucken unter 50 mm und Äthylen drucken unter 100 mm *Hg* gearbeitet wurde, weniger als 1 mm/min und nahm mit sinkender Konzentration der Reaktionsteilnehmer schnell ab. Sie konnte daher unter den angegebenen Bedingungen gegenüber der sehr viel größeren Geschwindigkeit der Lichtreaktion vernachlässigt werden.

Bei den Vorversuchen zeigte sich ferner, daß die Reaktion eine ähnlich hohe Quantenausbeute, wie die zwischen Äthylen und Chlor besaß und daß sie ebenso wie diese, gegen Spuren von Sauerstoff äußerst empfindlich war. Die Versuche waren jedoch gut reproduzierbar und zeigten im allgemeinen keine Induktionsperiode.

Die Druckabnahmen entsprachen sowohl bei Überschuß von Äthylen als auch von Brom nahezu quantitativ einer nach der Bruttogleichung



ablaufenden Reaktion. Substitutionsreaktionen finden demnach in nennenswertem Ausmaße nicht statt, d. h. ihre Geschwindigkeiten liegen um mehrere Größenordnungen unter der der Additionsreaktion.

Die Bezeichnungen in den Versuchstabellen entsprechen denen in Teil A angegebenen. In den Versuchen mit J' wurde das Licht mittels eines Drahtgitters auf den 0'32. Teil geschwächt ($J' = J_0 \cdot 0'32$).

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden von Punkt zu Punkt berechnet. Es wurden hierbei für die Konzentration der Reaktionsteilnehmer die mittleren Drucke in mm Hg bei Versuchstemperatur und für $J_{\text{abs.}}$ die den mittleren Bromdrucken entsprechende Lichtabsorption in Prozenten eingesetzt.

Der Einfluß des Gesamtdruckes¹⁾.

Vorversuche hatten bereits gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in hohem Maße vom Gesamtdruck abhängig war. Um den Einfluß der übrigen Reaktionsteilnehmer exakt festlegen zu können, erschien es demnach zweckmäßig, zunächst den Druckeinfluß quantitativ zu erfassen. Aus diesem Grunde wurde eine Reihe von Versuchen mit Difluordichlormethan und Helium als Zusatzgasen durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurden zu je 20 mm Äthylen und Brom steigende Mengen der Zusatzgase zugegeben.

In Abb. 1 sind die extrapolierten Anfangsgeschwindigkeiten, also die den Ausgangswerten von C_2H_4 und Br_2 entsprechenden Werte, in Abhängigkeit vom Gesamtdruck aufgetragen. Die den Frigenversuchen entsprechende Kurve I zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zusatz von Frigen zunächst proportional und dann langsamer mit dem Gesamtdruck ansteigt, um bei etwa 200 mm ein Maximum zu durchlaufen und bei noch höheren Drucken wieder abzusinken.

¹⁾ Der durch den Gesamtdruck bedingte Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit soll, da er ja nicht durch chemische Reaktion der betreffenden Gase bedingt ist, im folgenden immer dann, wenn Mehrdeutigkeiten auftreten können, als „physikalischer“ Einfluß bezeichnet werden. Äthylen und Brom können z. B. „chemisch“, nämlich durch chemische Reaktion, bei der sie verbraucht werden, und auch „physikalisch“ wirken.

Bei Zusatz von Helium (Kurve II) steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst ebenfalls stark mit dem Druck an, um mit wachsendem Druck immer geringer zu werden, doch ist bis zu den höchsten Versuchsdrucken von 700 mm Hg noch kein Maximalwert erreicht.

Ein Versuch mit je 20 mm Brom und Äthylen und einem Zusatz von 40 mm Reaktionsprodukt (im Reaktionsgefäß hergestellt) ergab dieselbe Geschwindigkeit wie ein gleicher Versuch mit Zusatz von 40 mm Frigen. Hieraus folgt, daß sich dieses und das Reaktions-

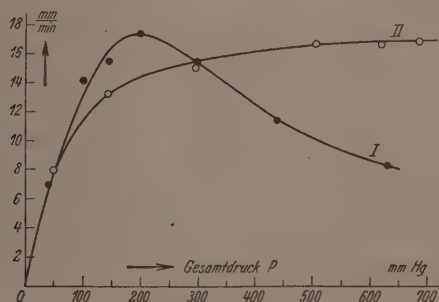


Abb. 1. Druckabhängigkeit der Geschwindigkeit der Reaktion: $C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$. Die Versuche wurden mit je 20 mm C_2H_4 und Br_2 und steigendem Zusatz von CF_2Cl_2 (●), Kurve I, bzw. He (○), Kurve II, durchgeführt. Lichtintensität J' .

produkt. Äthylenbromid, hinsichtlich des Druckeinflusses gleich verhalten.

Wie spätere Versuche (siehe S. 297) zeigen, entspricht der Druckeinfluß des Broms ebenfalls etwa dem des Frigens, während der des Äthylens (siehe S. 299) erheblich größer ist.

Der Einfluß der Lichtintensität.

Versuche, bei denen die Intensität des eingestrahltten Lichtes auf das 0,32fache geschwächt wurde, zeigten, daß sich der Einfluß der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Gesamtdruck ändert.

Mit sinkendem Druck nähert sich die J -Potenz mehr und mehr dem Wert 1, während der Grenzwert für hohe Drucke offenbar 0,5 ist.

Wie die Versuche 35 und 36 zeigen, liegt die J -Potenz bei einem Gesamtdruck von etwa 20 mm bei 0'95, während sie bei einem solchen von 630 mm (Versuche 29 und 30) bei etwa 0'6 liegt.

Nr. 35. $T=60^\circ$. $J'=J_0 \cdot 0'32$.

$Br_2=9'6$ mm. $C_2H_4=9'6$ mm.

$P=19'2$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
4	0'8	0'20
10	1'7	0'15
20	2'9	0'12

Nr. 36. $T=60^\circ$. J_0 .

$Br_2=9'7$ mm. $C_2H_4=9'8$ mm.

$P=19'5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
1'66	0'8	0'48
3'99	1'8	0'43
7'24	3'1	0'40

In Versuch 35 wird ein Umsatz von 2'9 mm in 20 Minuten, in Versuch 36 wird der gleiche Umsatz in 6'75 Minuten erzielt. Mit diesen Zahlen berechnet sich die J -Potenz aus der Beziehung $\frac{20 \cdot 0'32'}{6'75} = 1$ zu $x=0'95$.

Nr. 30. $T=60^\circ$. $J'=J_0 \cdot 0'32$.

$Br_2=20'2$ mm. $C_2H_4=20'6$ mm.

$CF_2Cl_2=590'5$ mm. $P=631'3$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0'58	2'4	4'10
1'48	4'7	2'56
2'73	7'4	2'16

Nr. 29. $T=60^\circ$. J_0 .

$Br_2=20'3$ mm. $C_2H_4=20'7$ mm.

$CF_2Cl_2=587'2$ mm. $P=628'2$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0'33	2'5	7'50
0'83	5'3	5'60
1'49	8'2	4'40

In Versuch 30 wird ein Umsatz von 4'7 mm in 1'48 Minuten erzielt, während in Versuch 29 für den gleichen Umsatz 0'73 Minuten benötigt werden. Für die J -Potenz x berechnet sich aus der Gleichung $\frac{1'48 \cdot 0'32'}{0'73} = 1$ ein Wert von $x=0'62$.

Der Einfluß des Broms.

Um den Einfluß des Broms festlegen zu können, wurden einige Versuchsreihen bei konstantem Gesamtdruck und dem gleichen Äthylendruck aber verschiedenen Bromdrucken durchgeführt. Der Gesamtdruck wurde durch wechselnde Zugabe von Frigen konstant gehalten. Er mußte so hoch, rund 300 mm Hg, gewählt werden, daß sich die J -Potenz nur noch in geringem Maße mit ihm änderte.

In den Versuchen 37, 41 und 42 wurde die Bromkonzentration bei einem konstanten Äthylendruck von 20 mm und einem Gesamtdruck von 300 mm von 20 auf 50 und 75 mm gesteigert. Die J -Potenz beträgt bei einem Gesamtdruck von 300 mm 0'65.

Da sich besonders bei dem Versuch mit 75 mm Brom (Nr. 41) die Dunkelreaktion störend bemerkbar machte, mußte, um die wahre Geschwindigkeit der Lichtreaktion zu ermitteln, auch ihre Geschwindigkeit gemessen und berücksichtigt werden. Um dies durchführen zu können, war einmal nach jeder Belichtung die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion zu ermitteln und ferner mit Hilfe einer zweiten Stoppuhr die Zeit vom Beginn der Belichtung bis zum Zeitpunkt der Druckablesung am Manometer festzustellen. Mit Hilfe dieser Daten konnten dann die wahre Geschwindigkeit der Lichtreaktion und somit auch die für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten notwendigen mittleren Brom- und Äthylendrucke ermittelt werden.

In den zu diesen Versuchen gehörenden Tabellen sind die verschiedenen Zeitangaben mit den entsprechenden Indices, D = (Dunkel), L = (Licht) und $Abl.$ = (Ablesung) versehen. Da, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, die Reaktionsgeschwindigkeit proportional mit dem Äthylendruck verläuft, wurde in den Tabellen außerdem noch der Ausdruck

$$x = \frac{\Delta p / \Delta t \cdot 10^2}{[C_2H_4] \cdot J_{0.65}^{0.65}}$$

angegeben. Aus den x -Werten läßt sich der Bromeinfluß direkt ansehen.

Nr. 37. $T = 60^\circ$. J' .

$Br_2 = 19.6$ mm. $C_2H_4 = 21.1$ mm. $CF_2Cl_2 = 259.4$ mm. $P = 300.1$ mm.

$\Sigma \Delta t'$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k_{II} \cdot 10^2$	x
0.50	3.4	6.80	20.6	4.4
1.33	6.9	4.20	20.9	
2.50	10.2	2.83	26.2	

Nr. 42. $T = 60^\circ$. J' .

$Br_2 = 50.2$ mm. $C_2H_4 = 19.7$ mm. $CF_2Cl_2 = 230.3$ mm. $P = 300.2$ mm.

Δt_D	Δt_L	$\Delta t_{Abl.}$	$\Sigma \Delta t_L$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_D$	$\Delta p / \Delta t_L$	$k_{II} \cdot 10^2$	x
1				0.2	0.2			
	0.25	0.5	0.25	5.0		18.8	20.0	8.5
1				5.1	0.1			
	0.33	1.0	0.58	9.5		13.2	21.6	
	0.42		1.0	13.0		8.4	22.8	
	0.50		1.5	15.5		5.0	23.3	
	0.67		2.17	17.3		2.7	21.8	
			∞	19.3				

Nr. 41. $T = 60^\circ$. J' . $Br_2 = 76.5$ mm. $C_2H_4 = 20.0$ mm. $CF_2Cl_2 = 205.9$ mm. $P = 302.4$ mm.

Δt_D	Δt_L	$\Delta t_{Abl.}$	$\Sigma \Delta t_L$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t_D$	$\Delta p / \Delta t_L$	$k_{II} \cdot 10^3$	z
1				0.9	0.9			
	0.17	0.5	0.17	5.8		27.6	20.4	10.8
1				6.3	0.5			
	0.25	0.5	0.42	11.2		18.8	21.9	
1				11.5	0.3			
	0.33	0.5	0.75	15.3		11.1	23.3	
1				15.4	0.1			
	0.5	1.0	1.25	17.5		4.2	17.8	
			∞	19.6				

Die Versuche zeigen, daß bei einer Steigerung des Bromdruckes im Verhältnis 1:2.65:4.1 (die mittleren Bromdrucke während der ersten Ablesungszeit sind 17.9, 47.6 und 73.2 mm) die Reaktionsgeschwindigkeiten, bezogen auf die gleiche absorbierte Lichtmenge, im Verhältnis 4.4:8.5:10.8, das ist 1:1.93:2.45 ansteigen. Hieraus ist zu ersehen, daß der Bromeinfluß mit steigendem Bromdruck geringer wird. Er läßt sich durch einen Ausdruck der Form $\frac{[Br_2]}{[Br_2] + k'}$ darstellen.

Aus der Einfachheit des Ausdruckes folgt, daß der „physikalische“ Einfluß des Broms nicht wesentlich von dem des Frigens abweicht. Im anderen Falle müßte nämlich der den Gesamteinfluß des Broms darstellende Ausdruck komplizierter gebaut sein.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_{II} wurden nach der auf Grund der experimentellen Ergebnisse aufgestellten Gleichung

$$\Delta p / \Delta t = k_{II} \frac{[Br_2]}{[Br_2] + k'} [C_2H_4] \cdot J_{abs.}^{0.65}$$

berechnet.

Wie ersichtlich, ist in dieser Gleichung der Einfluß des Gesamtdruckes nicht gesondert berücksichtigt worden. Dieser ist vielmehr in k_{II} mit enthalten. k_{II} gilt also nur für einen bestimmten Gesamtdruck. Die Konstanz der k_{II} -Werte wird dadurch ermöglicht, daß alle Versuche, bei denen sie berechnet wurden, bei dem gleichen Gesamtdruck von 300 mm Hg durchgeführt wurden.

Aus allen bei $60^\circ C$ durchgeführten Versuchen wurde für k' ein Mittelwert von 65 erhalten.

Der Einfluß des Äthylens.

Es wurden zunächst Versuche bei einem durch Frigenzusatz konstant gehaltenen Gesamtdruck von 300 mm mit gleichem Bromdruck von 20 mm, aber variablen Äthylendrucken, nämlich solchen von 20, 40 und 80 mm durchgeführt (Nr. 26, 43 und 44).

Nr. 26. $T=60^{\circ}$. J' . $Br_2=20\cdot3$ mm. $C_2H_4=20\cdot5$ mm. $CF_2Cl_2=259\cdot3$ mm. $P=300\cdot1$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k_{II} \cdot 10^2$
0'50	3'3	6'60	19'8
1'33	6'9	4'31	20'6
2'50	9'9	2'57	21'9

Nr. 43. $T=60^{\circ}$. J' . $Br_2=20\cdot7$ mm. $C_2H_4=42\cdot7$ mm. $CF_2Cl_2=237\cdot1$ mm. $P=300\cdot5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k_{II} \cdot 10^2$
1'0 (D)	0'1	—	—
0'25	3'3	12'8	17'5
0'67	7'1	9'1	17'8
1'25	10'4	5'65	19'1
2'08	13'5	3'72	21'2
3'33	15'7	1'75	18'3
∞	20'2		

Nr. 44. $T=60^{\circ}$. J' . $Br_2=20\cdot7$ mm. $C_2H_4=80\cdot8$ mm. $CF_2Cl_2=198\cdot2$ mm. $P=299\cdot7$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$	$k_{II} \cdot 10^2$
1 (D)	0'1	—	—
0'13	2'9	22'4	15'2
0'34	6'4	16'8	14'9
0'63	9'8	11'6	15'2
1'05	12'8	7'2	15'1
∞	20'3		

Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß die nach dem obigen Geschwindigkeitsgesetz berechneten Werte für k_{II} im Gegensatz zu den k_{II} -Werten bei den Versuchen der Bromreihe, die bekanntlich mit dem gleichen Äthylenanfangsdruck von 20 mm durchgeführt wurden, nicht konstant waren, sondern mit steigendem Äthylendruck abfielen.

Da nun die Konstanz der k_{II} -Werte bei den Bromversuchen 37, 41 und 42 die Richtigkeit des obigen Geschwindigkeitsgesetzes, also Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Äthylendruck, beweist, glaubten wir, den Abfall der Konstanten in den Versuchen 26, 43 und 44 dadurch erklären zu müssen, daß das Äthylen einen beträchtlich stärkeren „physikalischen“ Druckeinfluß als das zugesetzte Frigen ausübt.

Wenn diese Vorstellung richtig ist, so muß der relativ stärkere Einfluß des Äthylens mit wachsendem Überschuß an Frigen in geringerem Maße in Erscheinung treten. Dies wird ohne weiteres ver-

ständig, wenn man bedenkt, daß im Gebiet, in dem die Wurzel aus der Lichtintensität maßgebend ist, die Wurzel des Gesamtdruckes im Nenner der Geschwindigkeitsgleichung steht und der Gesamtdruck sich seinerseits aus den mit einem Wirkungskoeffizienten versehenen Partialdrucken aller Gase zusammensetzt.

$$P = \gamma_1 p_{Br_2} + \gamma_2 p_{C_2H_4} + \gamma_3 p_{C_2H_4Br_2} + \gamma_4 p_{CCl_2F_2}.$$

Nach den früheren Ausführungen ist $\gamma_1 \approx \gamma_3 \approx \gamma_4$ und $\gamma_2 > \gamma_4$.

Nr. 45. $T = 60^\circ$. J' .

$Br_2 = 20'4$ mm. $C_2H_4 = 20'9$ mm.

$CF_2Cl_2 = 587'7$ mm. $P = 629'0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k_{II} \cdot 10^3$
1 (D)	0'1	—	—
0'67	2'3	3'3	10'4
1'67	4'7	2'4	10'2
3'17	7'8	2'0	12'9
4'67	9'8	1'33	13'4
7'17	11'8	0'76	12'4

Nr. 46. $T = 60^\circ$. J' .

$Br_2 = 20'8$ mm. $C_2H_4 = 40'6$ mm.

$CF_2Cl_2 = 568'9$ mm. $P = 630'3$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k_{II} \cdot 10^3$
1 (D)	0'1	—	—
0'33	2'2	6'3	9'8
0'83	4'5	4'6	8'8
1'58	7'6	4'1	10'7
2'36	10'0	3'1	11'5
3'58	12'9	2'4	11'7
5'16	14'9	1'26	11'3

Nr. 47. $T = 60^\circ$. J' .

$Br_2 = 20'6$ mm. $C_2H_4 = 80'5$ mm. $CF_2Cl_2 = 530'4$ mm. $P = 631'5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k_{II} \cdot 10^3$
2 (D)	0'2	—	—
0'20	2'6	12'0	9'5
0'47	5'4	10'5	10'5
0'89	8'6	7'7	10'5
1'39	11'7	6'2	12'6
∞	20'2	—	—

Wie aus den Versuchen 45, 46 und 47 hervorgeht, deren Konstanten k_{II} nahezu übereinstimmen, erwies sich unsere Deutung als richtig. Die angegebenen Versuche waren mit den gleichen Mengen Äthylen und Brom, wie die Versuche 26, 43 und 44, jedoch an Stelle des Gesamtdruckes von 300 mit einem solchen von 630 mm Hg durchgeführt worden (J -Potenz bei 600 mm etwa 0'6).

Aus den Versuchen bei 300 mm Gesamtdruck läßt sich errechnen, daß der „physikalische“ Druckeinfluß des Äthylens etwa fünfmal stärker ist als der des Frigens. Mit diesem Wert für $\gamma_{C_2H_4}$ sollte man erwarten, daß die k_{II} -Werte der Versuche 45 und 47 um etwa 15% voneinander abweichen, also innerhalb der Versuchsfehler miteinander übereinstimmen, wie es ja auch tatsächlich der Fall ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und die Quantenausbeute.

Auf Grund der Messungen der Lichtintensität und der Lichtabsorption ließ sich die Quantenausbeute ohne weiteres berechnen. Sie beträgt bei 60° C, Brom- und Äthylendrucken von je 100 mm und einer absorbierten Lichtmenge von $3.1 \cdot 10^{11} \text{ h}\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ etwa $2 \cdot 10^5$ Moleküle/h ν .

Zur Messung des Temperaturkoeffizienten der Konstanten k_{II} und k' wurden Versuche mit konstantem Äthylendruck von etwa 20 mm, einem Gesamtdruck von etwa 300 mm und Bromdrucken von 20, 50 und 80 mm bei 80° C ausgeführt (Versuche 48, 49 und 51.) Die J -Potenz bei einem Gesamtdruck von 300 mm ergab sich ebenso wie bei 60° zu 0.65.

Nr. 48. $T = 80^\circ$. J' . $Br_2 = 20.5 \text{ mm}$. $C_2H_4 = 20.9 \text{ mm}$. $CF_2Cl_2 = 259.9 \text{ mm}$. $P = 301.3 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k_{II} \cdot 10^3$	x
0.5	2.3	4.6	19.6	2.9
1.33	5.4	3.7	22.6	
2.58	8.2	2.24	21.9	
4.25	10.7	1.5	25.3	
10.25	14.2	0.6	22.1	

Nr. 49. $T = 80^\circ$. J' . $Br_2 = 50.6 \text{ mm}$. $C_2H_4 = 21.5 \text{ mm}$. $CF_2Cl_2 = 229.5 \text{ mm}$. $P = 301.6 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k_{II} \cdot 10^3$	x
1 (D)	0.2	—	—	—
0.25	4.1	15.2	20.3	6.2
0.58	8.1	12.0	21.9	
1.0	12.0	9.4	26.0	
1.5	14.7	5.4	23.5	
2.17	17.1	3.6	24.5	
3.17	19.1	2.0	24.5	
∞	21.2			

Nr. 51. $T = 80^\circ$. J' . $Br_2 = 79.4 \text{ mm}$. $C_2H_4 = 19.7 \text{ mm}$. $CF_2Cl_2 = 202.1 \text{ mm}$. $P = 301.2 \text{ mm}$.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k_{II} \cdot 10^3$	x
1 (D)	0.2	—	—	—
0.17	4.2	23.4	21.1	8.7
0.42	8.4	16.4	20.4	
0.75	12.4	12.0	22.8	
1.25	16.0	7.2	24.6	
∞	19.4	—		

Zur Charakterisierung des Bromeinflusses ist in der letzten Spalte der Versuche 48, 49 und 51 wieder der Ausdruck $x = \frac{\Delta p / \Delta t \cdot 10^2}{[C_2H_4] \cdot J_{abs.}^{0.65}}$ angegeben. Es ergibt sich hieraus, daß bei einer Steigerung des Bromdruckes von 19.3 auf 48.5 und 77.3 mm (Verhältnis 1:2.5:4.0) die Geschwindigkeit im Verhältnis 2.9:6.2:8.7 bzw. 1:2.14:3.0 anwächst.

Aus allen bei 80° durchgeführten Versuchen ergab sich für k' ein Mittelwert von 110, während der für k_{II} (300 mm Gesamtdruck) $22.6 \cdot 10^{-2}$ beträgt.

Die entsprechenden Werte bei 60°C sind $k' = 65$ und $k_{II} = 21.3 \cdot 10^{-2}$.

Der Einfluß der Temperatur auf die Gesamtgeschwindigkeit ist nur sehr gering. Da sowohl k_{II} wie auch k_I mit steigender Temperatur anwachsen, k_{II} aber im Zähler und k_I im Nenner der Gleichung stehen, so kompensieren sich beide zum großen Teil. Unter den angegebenen Druck- und Konzentrationsverhältnissen ist der Temperaturkoeffizient der Gesamtreaktion schwach negativ. Bei sehr hohem Bromdruck sollte er schwach positiv werden.

Der Einfluß des Sauerstoffs.

Wie bereits eingangs erwähnt, ist die Reaktion gegen Sauerstoff sehr empfindlich. Versuche mit Zusatz geringer Mengen von Sauerstoff zeigten, daß diese die Reaktion bereits in sehr starkem Ausmaße hemmen.

Um zu prüfen, ob eine sensibilisierte Oxydation stattfindet oder nicht, wurde ein Versuch mit hohem Sauerstoffgehalt durchgeführt. Es wurden 48.8 mm Brom, 307 mm Äthylen und 95 mm Sauerstoff zusammengegeben. Hierbei wurde eine Dunkelreaktion mit einer Geschwindigkeit von rund 2 mm/min beobachtet. Diese Geschwindigkeit wurde auch beim Belichten mit einer gegenüber der bisher angewandten 10- bis 20fach stärkeren Lichtintensität nicht merklich größer. Nach stundenlangem Belichten mit dieser Intensität war alles Brom verschwunden und eine Gesamtdruckabnahme von 46.5 mm erzielt. Sie stimmte also praktisch mit dem Anfangsdruck des Broms überein. Hieraus folgt in eindeutiger Weise, daß eine sensibilisierte Oxydation, zum mindesten eine solche über eine Kette, nicht stattgefunden hat.

Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die photochemische Bromierung des Äthylens zu Dibromäthan erfolgt in einer Kettenreaktion von sehr großer Kettenlänge.

Die Quantenausbeute bei 60°, Brom- und Äthylendrucken von je 100 mm und einer absorbierten Lichtmenge von $3.1 \cdot 10^{11} \text{ h}\nu/\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ beträgt etwa $2 \cdot 10^5$ Moleküle/h ν .

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist vom Gesamtdruck abhängig. Während Brom, Frigen und Äthylenbromid hinsichtlich ihrer physikalischen Wirkung einander nahezu gleich gesetzt werden können, wirkt Äthylen etwa fünfmal so stark und Helium erheblich schwächer. Je nach dem Druckgebiet lassen sich die beiden folgenden Geschwindigkeitsgleichungen aufstellen

$$\text{a) für kleine Drucke (I): } v = k_I J_{\text{abs.}} \cdot P [C_2H_4] \frac{[Br_2]}{[Br_2] + k'},$$

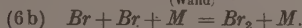
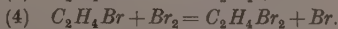
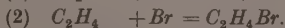
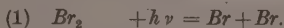
$$\text{b) für große Drucke (II): } v = k_{II} \sqrt{\frac{J_{\text{abs.}}}{P}} [C_2H_4] \frac{[Br_2]}{[Br_2] + k'}.$$

3. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist gering. Im untersuchten Druckgebiet ist er schwach negativ.

4. Sauerstoff hemmt die Reaktion sehr stark. Eine sensibilisierte Oxydation als Kettenreaktion tritt nicht auf.

Die obigen Geschwindigkeitsgesetze stimmen mit denen von MÜLLER und SCHUMACHER¹⁾ für die photochemische Bromierung des Transdichloräthylens gefundenen weitgehend überein.

Es ist dementsprechend naheliegend, beiden Reaktionen das gleiche Reaktionsschema zugrunde zu legen. Unter Beibehaltung der Numerierung der Einzelreaktionen bei MÜLLER und SCHUMACHER lautet dann das Schema für die photochemische Bromierung des Äthylens:



(Gleichung (5) von MÜLLER und SCHUMACHER, die dem durch Brom sensibilisierten Zerfall des Reaktionsproduktes entspricht, fällt hier fort.)

Aus diesem Schema erhält man mit einem Kettenabbruch nach (6a) für die Geschwindigkeit der Bromierung:

$$+ \frac{d[C_2H_4Br_2]}{dt} = \frac{2k_2}{k_3} \cdot J_{\text{abs.}} [C_2H_4] \frac{[Br_2]}{[Br_2] + k_3/k_4}.$$

¹⁾ K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 327.

Da k_{6a} in erster Näherung proportional $1/P$ gesetzt werden kann, muß die Reaktionsgeschwindigkeit in dem Druckgebiet, für das diese Gleichung gilt, proportional dem Gesamtdruck P verlaufen. Dies stimmt, wie früher gezeigt wurde, mit den Versuchsergebnissen überein (siehe Abb. 1). Für $\frac{2k_2}{k_{11a}} = k_I \cdot P$ und $k_3/k_4 = k'$ geht die Gleichung in das experimentell gefundene Geschwindigkeitsgesetz I über.

Mit einem Kettenabbruch nach (6b) erhält man

$$+ \frac{d[C_2H_4Br_2]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{J_{abs.}}{k_{6b} M}} [C_2H_4] \frac{[Br_2]}{[Br_2] + k_3/k_4}.$$

Mit $k_2 \sqrt{\frac{1}{k_{6b}}} = k_{II}$ und $k_3/k_4 = k'$ ergibt sich das experimentell ermittelte Geschwindigkeitsgesetz II. Da für M sinngemäß der Gesamtdruck P zu setzen ist, muß in dem Gültigkeitsbereich der Gleichung (II) Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und $\sqrt{1/P}$ bestehen. Bei den Versuchen mit Frigenzusatz liegt dieses Gebiet bei Drucken oberhalb von etwa 300 mm (siehe Abb. 1).

Es ist nur natürlich, daß der Einfluß der verschiedenen Gase auf die Bromrekombination spezifisch ist. Je nach ihrer Wirksamkeit verschiebt sich naturgemäß das Gebiet, in dem der Kettenabbruch durch Rekombination im Gasraum vorherrscht. Entsprechend der auch in anderen Fällen schon mehrfach beobachteten Tatsache, daß Edelgase „schlechte“ Dreierstoßpartner sind, ist bei der hier beschriebenen Reaktion bei Heliumzusatz im untersuchten Druckgebiet (700 mm Hg) noch kein einheitlicher Kettenabbruch erreicht. Während, wie die Versuche zeigen, sich Brom, Äthylenbromid und Frigen kaum in ihrer Wirkung unterscheiden, wirkt Äthylen etwa fünfmal stärker als die genannten Gase und Helium sehr viel schlechter.

Es lassen sich nun über die Aktivierungsenergien einzelner Teilreaktionen noch einige Aussagen machen. So erhält man z. B. aus dem Temperaturkoeffizienten von k' , das ist k_3/k_4 , für die Differenz der Aktivierungsenergien der Reaktionen (3) und (4), $q_3 - q_4$, einen Wert von 6.1 kcal. Für den analogen Wert wurden bei der Bromierung des Transdichloräthylens 6.2 kcal¹⁾, bei der des Acetylens 5.8 kcal²⁾ gefunden.

Für die Einzelwerte q_3 und q_4 lassen sich hieraus noch keine sicheren Angaben machen. Aus der selbst bei geringem Sauerstoff/Bromverhältnis noch starken Sauerstoffhemmung folgt jedoch, daß

1) K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, loc. cit.
H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) 39 (1938) 352.

2) K. L. MÜLLER und

die Reaktion von C_2H_4Br mit Brom (Reaktion (4)) um einige Größenordnungen langsamer verlaufen muß als die mit Sauerstoff. Für q_4 läßt sich hieraus ein unterer Grenzwert ableiten, der bei etwa 5 kcal liegen muß. Die Werte für analoge Reaktionen¹⁾ stimmen mit diesem der Größenordnung nach überein.

Für q_3 erhält man hiernach einen Wert von 13 ± 2 kcal, der mit der Aktivierungsenergie für den Zerfall des Radikals C_2H_2Br und $C_2H_2Cl_2Br$ ebenfalls weitgehend übereinstimmt²⁾.

Aus dem sehr kleinen Temperaturkoeffizienten der Konstanten $k_{II} = k_2 \cdot \frac{1}{\sqrt{k_{6b}}}$ erhält man, da Atomrekombinationen (k_{6b}) im allgemeinen ohne merkliche Aktivierungsenergie verlaufen, also $q_{6b} \sim 0$ ist, für q_2 einen Wert, der nur wenig von Null abweicht.

Die Aussagen über die Größe der Aktivierungswärme der Teilreaktionen lassen sich also wie folgt zusammenfassen: $q_2 \approx 0$ kcal, $q_3 = 13 \pm 2$ kcal, $q_4 > 5$ kcal, $q_{6b} \sim 0$ kcal.

¹⁾ H.-J. SCHUMACHER, Angew. Chem. 53 (1940) 501. ²⁾ H.-J. SCHUMACHER, loc. cit.

Notiz über die Gasdichte von Quecksilber.

Nachtrag zu unserer Mitteilung über das Molekulargewicht von gasförmigem Schwefel¹⁾.

Von

W. Klemm und H. Kilian.

(Eingegangen am 17. 2. 42.)

Bei unseren Bestimmungen der Gasdichte von Schwefel haben wir auch Eichmessungen mit Quecksilber durchgeführt, die bei höheren Temperaturen etwas höhere Molekulargewichte ergaben, als wir erwartet hatten. Wir haben inzwischen festgestellt, daß uns bei der Berücksichtigung der erforderlichen Korrekturen ein kleiner Irrtum unterlaufen ist. Bei der richtigen Durchführung der Korrekturrechnung zeigen die Werte den erwarteten Gang, daß nämlich mit fallendem Druck sowie steigender Temperatur die ν -Werte abfallen. Die Abweichungen vom idealen Gaszustand sind somit in dem Sinne, wie sie beim realen Gas zu erwarten sind. Z. B. fanden wir bei 500° für 263 mm $\nu = 1.00_8$, für 422 mm $\nu = 1.01_1$, bei 1000° für 431 mm $\nu = 1.00_4$, für 690 mm $\nu = 1.00_6$ (Fehlergrenzen einige Zehntel Prozent). Unsere Annahme, daß unserer Apparatur ein systematischer Fehler anhaftet und die bei hohen Temperaturen gemessenen Werte um 1 bis 2% zu hoch sind, trifft somit nicht zu.

Unsere Messungen bestätigen darüber hinaus noch einmal, daß der Quecksilberdampf auch dicht über dem Siedepunkt nur einatomig ist, wie es bereits aus den älteren Messungen von J. DUMAS²⁾, E. MITSCHERLICH³⁾, V. MEYER⁴⁾, L. TROOST⁵⁾, H. SCOTT⁶⁾ und G. PREUNER und W. SCHUPP⁷⁾ hervorgeht.

¹⁾ W. KLEMM u. H. KILIAN, Z. physik. Chem. (B) **49** (1941) 279. ²⁾ J. DUMAS, Ann. Chim. Physique (2) **33** (1826) 337. ³⁾ E. MITSCHERLICH, Ann. Pharm. **11** (1834) 137. ⁴⁾ V. MEYER, Ber. deutsch. chem. Ges. **12** (1879) 1426. ⁵⁾ L. TROOST, C. R. Acad. Sci. Paris **95** (1882) 135. ⁶⁾ H. SCOTT, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **14** (1886) 410. ⁷⁾ G. PREUNER und W. SCHUPP, Z. physik. Chem. **68** (1909) 129.

Abweichend von diesen Ergebnissen ist nur eine Messung von B. BAKER¹⁾, der nach der V. MEYERSchen Methode an einem besonders sorgfältig getrockneten Quecksilber bei 440° ein mittleres Molekulargewicht von 218 ± 4 bzw. $\nu = 1.09 \pm 0.02$ fand, was immerhin auf einen Gehalt von etwa 7% Hg_2 -Molekülen schließen lassen könnte. In Anbetracht der großen Streuungen der Messungen kommt wohl aber dieser Bestimmung keine große Bedeutung zu. BAKER schreibt auch selbst nur: „The vapour of dried mercury is therefore probably monatomic.“ Jedenfalls ist es unberechtigt, wenn im Handbuch von GMELIN-KRAUT, 7. Aufl., Band 5, Abt. 2 (Heidelberg 1914, S. 357) neben einer Arbeit von v. WARTENBERG, in der eine neue Messung an Quecksilber überhaupt nicht beschrieben ist, gerade diese Messung von BAKER als Beweis für die Einatomigkeit des Quecksilbers angegeben wird, während die älteren, offensichtlich genaueren Messungen gar nicht erwähnt werden.

1) B. BAKER, J. chem. Soc. London 77 (1900) 646.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorg. Chemie.

Berichtigung

zu der Arbeit

Über die Molekulargewichtsverteilungen,
die beim Abbau von Stoffen mit Kettenmolekülen auftreten.
(Zur Kinetik des Abbaues von Kettenmolekülen. II)

von G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 51 (1942) 127.

S. 133, Gleichung (13 b), muß es heißen:

$$m_P = P \left(\frac{\beta - 1}{P_0} \right)^2 \text{ usw.} \quad \text{anstatt} \quad m_P = \left(\frac{\beta - 1}{P_0} \right)^2 \text{ usw.}$$

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN • K. CLUSIUS • C. WAGNER

**ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE**



51. BAND

HEFT 6

JULI 1942

**AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG**

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

physik. Chem. (B)

Inhalt.

<i>Herrmann Hartmann</i> , Dipolschwarmbildung in Lösungen. (Eingegangen am 27. 2. 42)	309
<i>H. Mahl</i> und <i>I. N. Stranski</i> , Über Ätzfiguren an <i>Al</i> -Kristalloberflächen. I. (Mit 22 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 26. 3. 42)	319
<i>K. Clusius</i> und <i>H. Haimerl</i> , Über den Austausch der Chloratome von $H^{36}Cl$ mit $AsCl_3$, PCl_3 , $POCl_3$, CCl_4 , $SiCl_4$, S_2Cl_2 und KCl . (Eingegangen am 22. 12. 41)	347
<i>K. Clusius</i> und <i>G. Faber</i> , Mol- und Umwandlungswärmen, Schmelz- und Verdampfungswärmen, Trägheitsmoment und Entropie des Germaniumwasserstoffs GeH_4 . (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 18. 2. 42)	352
Autorenregister von Band 51	371

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Entstehen höhere Kosten, so müssen sie von den Herren Autoren getragen werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturziten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bünsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München 2 N.W., Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule,
Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Die Veröffentlichung von Dissertationen in wissenschaftlichen Zeitschriften ist seitens der Fakultäten genehmigungspflichtig. Die erforderliche Genehmigung ist von dem Verfasser der betreffenden Arbeit selbst einzuholen. Wir bitten, sie dem Manuskript beizulegen.

Dipolschwarmbildung in Lösungen.

Von

Herrmann Hartmann.

(Eingegangen am 27. 2. 42.)

Die Schwarmbildung der Dipolmoleküle in Lösungen polarer Stoffe in unpolaren Lösungsmitteln wird mit möglichst wenig vereinfachenden Annahmen quantitativ durchgerechnet. Die Ergebnisse werden benutzt, um die thermodynamischen Eigenschaften der betreffenden Lösungen zu berechnen. Der Vergleich mit experimentellen Daten bringt zumindest qualitative Übereinstimmung. Die Möglichkeiten einer experimentellen Entscheidung zwischen Schwarmbildungs- und Assoziatbildungstheorie werden diskutiert.

Einleitung.

Die Lösungen polarer Stoffe in unpolaren Medien lassen sich rein phänomenologisch in zwei Gruppen teilen. Besonders deutlich wird diese Einteilung, wenn man sie an Hand des dielektrischen Verhaltens der Lösung durchführt. Die beiden Gruppen von Lösungen können dann in folgender Weise charakterisiert werden: 1. Die Kurve der Molpolarisation der gelösten polaren Stoffe in Abhängigkeit von der Konzentration weist bei der ersten Gruppe von Lösungen einen verhältnismäßig komplizierten Verlauf mit Maxima und Minima auf. 2. Die Molpolarisationskurve zeigt bei der zweiten Gruppe von Lösungen einen monotonen Verlauf, der allgemein durch eine von VAN ARKEL gefundene empirische Beziehung wiedergegeben werden kann.

Es sprechen verschiedene Gründe dafür, daß das Auftreten der zwei Lösungsgruppen durch Annahme zweier verschiedener Wechselwirkungsmechanismen zwischen den gelösten Molekülen erklärt werden kann. Die hier vorliegenden Verhältnisse sind in einer gleichzeitig erscheinenden Veröffentlichung eingehender diskutiert worden¹⁾. Wie an der angegebenen Stelle erörtert ist, haben qualitative Diskussionen gezeigt, daß man das Verhalten der Lösungen der zweiten Gruppe unter Annahme einer allgemeinen statistischen Schwarmbildung der Dipolmoleküle verstehen kann. Es fehlt jedoch bisher noch eine

¹⁾ H. HARTMANN, Z. Elektrochem. **47** (1943) 856.

quantitative Theorie dieser Schwarmbildung, die einen exakten Vergleich mit experimentellen Daten zuließe. In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch gemacht, eine solche Theorie durchzuführen.

Qualitative Diskussion der Dipolschwarmbildung.

Besonders F. H. MÜLLER¹⁾ hat die Analogien verfolgt, die zwischen den Eigenschaften der hier betrachteten polaren Lösungen der zweiten Gruppe und denen starker Elektrolyte bestehen. Das Ergebnis seiner Überlegungen läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Ähnlich wie in der Theorie der starken Elektrolyte scheint es bei den hier betrachteten polaren Lösungen der zweiten Gruppe zweckmäßig zu sein, eine allgemeine Schwarmbildung der Dipolmoleküle anzunehmen, die der Schwarmbildung der Ionen in jener Theorie entspricht. Die von DEBYE und HÜCKEL zur Beschreibung der Ionenwolke eingeführten Begriffe lassen sich sinnvoll auf die bei der Dipolschwarmbildung vorliegenden Verhältnisse übertragen. So entspricht dem Zentralion der Zentraldipol, der Ionenwolke die Dipolwolke, und ebenso wie in der DEBYE-HÜCKELschen Theorie die Struktur der Ionenwolke durch eine Verteilungsfunktion angegeben wird, kann auch hier die entsprechende Struktur der Dipolwolke durch eine Verteilungsfunktion beschrieben werden. Allgemein läßt sich über die Struktur der Dipolwolke aussagen: Wenn man in der Lösung ein Dipolmolekül herausgreift, es als Zentraldipol bezeichnet und mit ihm ein Koordinatensystem fest verbindet, dann wird die Wahrscheinlichkeit, in einem Volumelement in der Nähe des Zentraldipols ein weiteres Dipolmolekül zu finden, von der Lage dieses Volumelementes in bezug auf das eingeführte Koordinatensystem abhängen. Jedoch werden in diese Abhängigkeit nicht nur, wie bei der kugelsymmetrischen Ionenwolke eine Koordinate eingehen, sondern in Anbetracht der nur axialen Symmetrie des Dipolfeldes zumindest zwei Ortskoordinaten. Weiterhin wird die Wahrscheinlichkeit, in dem genannten Volumelement ein Dipolmolekül bestimmter Richtung zu finden, von zwei Richtungskoordinaten, die den Winkel zwischen den Momentenrichtungen des Zentraldipols und des gesuchten Dipols beschreiben, abhängen. Die Aufgabe, diese Verteilungsfunktion zu bestimmen, ist deshalb komplizierter als die entsprechende Aufgabe in der DEBYE-HÜCKELschen Theorie, in der die Ionenwolke charakte-

¹⁾ F. H. MÜLLER, Z. Elektrochem. **43** (1937) 863.

risierende Verteilungsfunktion nur von einer Koordinate abhängt. Sie kann aus diesem Grunde auch nur unter folgenden vereinfachenden Annahmen gelöst werden:

1. Die mittlere potentielle Energie der Dipolmoleküle soll für ein Molekülpaar klein sein gegen kT . Das bedeutet eine Beschränkung auf nicht zu konzentrierte Lösungen.

2. Es wird angenommen, daß die Dispersionskräfte zwischen den Dipolmolekülen und den Molekülen des Lösungsmittels dieselbe Größenordnung haben wie die zwischen den Dipolmolekülen oder zwischen den Molekülen des Lösungsmittels. Falls diese Bedingung nicht erfüllt ist, führen allein die Dispersionskräfte schon zu einer „molekularen Entmischung“, d. h. zu einer Schwarmbildung, der sich dann die Dipolschwarmbildung in mehr oder weniger durchsichtiger Weise überlagert.

3. Die Dipolmoleküle werden in Näherung als Kugeln mit zentral liegendem Moment angesehen.

4. Wie in der Theorie der starken Elektrolyte werden Schwan-
kungserscheinungen in der Dipolwolke vernachlässigt. Diese Vernach-
lässigung besteht natürlich nur zu Recht, wenn die Anzahl der Dipol-
moleküle, die am Aufbau einer Dipolwolke beteiligt sind, groß ist. Gegen die gemachte Vernachlässigung können dieselben Einwände gemacht werden, wie gegen die entsprechende Vernachlässigung in der Theorie der starken Elektrolyte¹⁾, aber ähnlich wie dort ist die Theorie ohne diese Vernachlässigung in einfacher Weise nicht durchzuführen.

Quantitative Behandlung der Dipolschwärme.

Ähnlich wie in der Theorie der starken Elektrolyte das von der Ionenwolke am Ort des Zentralions erzeugte Potential für die Berechnung der thermodynamischen und sonstigen Eigenschaften der Lösungen grundlegende Bedeutung hat, wird hier die analoge Größe, nämlich die von der Dipolwolke am Ort des Zentraldipols erzeugte Feldstärke eine wichtige Rolle spielen. Um die Berechnung dieser für die vorliegende Theorie wichtigen Größe beginnen zu können, führen wir zunächst ein mit dem Zentraldipol fest verbundenes Koordinatensystem zur Beschreibung des Ortes irgendeines Dipolmoleküls und zur Beschreibung der Richtung seines Momentenvektors ein.

¹⁾ R. H. FOWLER, Proc. Cambridge philos. Soc. 22 (1925) 861.

Dann sei die Anzahl Dipole dN , die in dem Volumelement $d\tau$ beim Punkt τ und im Winkelement $d\varrho$ um die Richtung ϱ liegen, gegeben durch:

$$dN = f(\tau, \varrho) d\tau d\varrho. \quad (1)$$

Zwischen f und der potentiellen Energie $E(\tau, \varrho)$ eines Dipols mit den Koordinaten τ und ϱ besteht nach der BOLTZMANN-Statistik die Beziehung:

$$f(\tau, \varrho) = \frac{N_0}{4\pi} e^{-\beta E(\tau, \varrho)} \quad \left\{ \beta = \frac{1}{kT} \right\}. \quad (2)$$

Wenn die Lösung verdünnt ist, ist E im allgemeinen klein gegen kT und es kann als Näherung für f benutzt werden:

$$f(\tau, \varrho) = \frac{N_0}{4\pi} (1 - \beta E(\tau, \varrho)). \quad (3)$$

Dabei bedeutet N_0 die mittlere Anzahl der Dipolmoleküle je Volumeneinheit. Die abgebrochene Entwicklung der e -Funktion kann hier mit besserem Recht als an entsprechender Stelle in der Theorie der starken Elektrolyte benutzt werden, weil an sich die Wechselwirkungsenergien von Dipolmolekülen *et. par.* kleiner sind als die von Ionen.

Wenn nun V das elektrische Gesamtpotential am Punkt τ ist, dann besteht nach der Elektrostatik die Beziehung:

$$E(\tau, \varrho) = m \operatorname{grad} V, \quad (4)$$

wobei m den Dipolvektor bedeutet. Wenn man aus (4) in (3) und dann in (1) einsetzt, erhält man:

$$dN = \frac{N_0}{4\pi} \{ 1 - \beta m \operatorname{grad} V \} d\tau d\varrho. \quad (1')$$

Betrachtet man nun einen Punkt τ' und berechnet das Potential-element dV_w , das die im Raumelement $d\tau$ beim Punkt τ und im Winkelement $d\varrho$ bei der Richtung ϱ liegenden dN Dipole in diesem Punkt τ' erzeugen, so erhält man nach der Elektrostatik:

$$\left. \begin{aligned} dV_w &= \frac{1}{\epsilon} \frac{m \mathfrak{A}}{A^3} dN = - \frac{1}{\epsilon} m \operatorname{grad}_{\tau'} A^{-1} dN \\ &= - \frac{N_0}{4\pi \epsilon} (m \operatorname{grad}_{\tau'} A^{-1} - \mu^2 \beta \operatorname{grad}_{\tau'} A^{-1} \operatorname{grad} V) d\tau d\varrho. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ϵ ist die DK des Lösungsmittels, $\mu = |m|$, \mathfrak{A} der Vektor von τ nach τ' und A sein Betrag.

Nun ist z. B. in rechtwinkligen Koordinaten leicht zu zeigen, daß gilt:

$$\operatorname{grad}_{\tau'} A^{-1} = - \operatorname{grad}_{\tau} A^{-1} \quad (6)$$

und damit erhält man:

$$dV_w = \frac{N_0}{4\pi \epsilon} (m \operatorname{grad}_{\tau} A^{-1} - \mu^2 \beta \operatorname{grad}_{\tau} A^{-1} \operatorname{grad} V) d\tau d\varrho. \quad (7)$$

Zunächst soll dV_W über sämtliche Richtungen ϱ integriert werden. Dabei fällt das erste Glied der Klammer weg. Außerdem soll über den ganzen Raum W außerhalb einer zum Zentraldipol konzentrischen Kugelfläche, die den doppelten Radius wie der Zentraldipol hat, integriert werden. So ergibt sich:

$$V_W(\tau') = -\frac{N_0}{\epsilon} \mu^2 \beta \int_W \text{grad } A(\tau, \tau')^{-1} \text{grad } V(\tau) d\tau. \quad (8)$$

$V_W(\tau')$ bedeutet nach seiner Ableitung das von der gesamten Dipolwolke (ohne Zentraldipol) am Punkt τ' erzeugte Potential. Das Integral in (8) läßt sich nach dem GREENSchen Satz umformen in

$$\int_W \text{grad } V \text{grad } A^{-1} d\tau = \int_F V \text{grad}_n A^{-1} df - \int_W V \Delta A^{-1} d\tau. \quad (9)$$

F soll andeuten, daß das damit gekennzeichnete Integral über die oben eingeführte Kugelfläche zu erstrecken ist. (Die Integration über die unendlich ferne Grenzfläche des Raumes fällt weg, weil V offensichtlich im Unendlichen verschwinden muß.) grad_n soll die Normalkomponente des Gradienten zur Kugeloberfläche bedeuten. Die Richtung in das Kugelvolumen hinein ist dabei die positive Richtung. Wenn man sich nun auf solche τ' beschränkt, die innerhalb der Kugeloberfläche liegen, gilt bekanntlich:

$$\Delta A^{-1} = 0 \quad (10)$$

und (8) vereinfacht sich zu:

$$V_W(\tau') = \frac{N_0}{\epsilon} \mu^2 \beta \int_F V(\tau) \text{grad}_n A(\tau, \tau')^{-1} df. \quad (8')$$

Nun setzt sich das gesamte Potential V an einem Punkt τ' zusammen aus dem von dem Zentraldipol herrührenden Anteil V_Z und dem von der Wolke herrührenden Anteil V_W . Es ist

$$V(\tau') = V_Z(\tau') + V_W(\tau'). \quad (11)$$

Wenn man jetzt den aus (11) für $V_W(\tau')$ sich ergebenden Ausdruck in (8') einsetzt, erhält man die grundlegende Beziehung:

$$V(\tau') = V_Z(\tau') - \frac{N_0}{\epsilon} \mu^2 \beta \int_F V(\tau) \text{grad}_n A(\tau, \tau')^{-1} df. \quad (12)$$

Führt man jetzt für τ und τ' die speziellen Kugelkoordinaten r, ϑ, φ und r', ϑ', φ' ein, so erhält man zunächst:

$$V_Z(\tau') = \frac{\mu}{r'^2} \cos \vartheta'. \quad (13a)$$

$$A(\tau, \tau')^2 = \left. \begin{aligned} & (r' \sin \vartheta' \cos \varphi' - r \sin \vartheta \cos \varphi)^2 \\ & + (r' \sin \vartheta' \sin \varphi' - r \sin \vartheta \sin \varphi)^2 \\ & + (r' \cos \vartheta' - r \cos \vartheta)^2. \end{aligned} \right\} \quad (13b)$$

$$\text{grad}_r A(\tau, \tau')^{-1} = - \left(\frac{\partial}{\partial r} A^{-1} \right)_{r=2R}. \quad (13c)$$

Die Beziehung (12) bekommt dann die spezielle Form:

$$\left. \begin{aligned} V(r', \vartheta', \varphi') &= \frac{\mu}{\epsilon r'^2} \cos \vartheta' \\ &+ \frac{N_0}{\epsilon} \mu^2 \beta \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (V(r, \vartheta, \varphi))_{r=2R} \left(\frac{\partial}{\partial r} A(r, \vartheta, \varphi, r', \vartheta', \varphi')^{-1} \right)_{r=2R} 4R^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Wie unmittelbar eingesehen wird, kann die Verteilungsfunktion und damit auch V nicht von q bzw. q' abhängen. Das führt zu folgender Vereinfachung: Wenn V auf der linken Seite von (14) nicht von q' abhängt, so kann auch die rechte Seite und damit auch das Integral nicht von q' abhängen. Wenn man also das Integral in eine Potenzreihe nach q' entwickelt, darf nur das konstante Glied nicht verschwinden. Damit ist gezeigt, daß an Stelle des Integrals auch das erste Glied seiner Entwicklung benutzt werden darf, das man dadurch erhält, daß man im Integral q' überall gleich Null setzt. Man erhält dann:

$$\left. \begin{aligned} V(r', \vartheta') &= \frac{\mu}{\epsilon r'^2} \cos \vartheta' \\ &+ 4R^2 \mu^2 \beta \frac{N_0}{\epsilon} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (V(r, \vartheta))_{r=2R} \left(\frac{\partial}{\partial r} A^{-1} \right)_{\substack{r=2R \\ q'=0}} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Nach (15) könnte man also $V(r', \vartheta')$ berechnen, wenn man die nur mehr von ϑ abhängige Funktion

$$(V(r, \vartheta))_{r=2R} \quad (16)$$

kennen würde. Für diese Funktion läßt sich aber leicht eine Integralgleichung angeben. Es ist ja gestattet in (15) r' den festen Wert

$$r' = 2R$$

zu geben. Dann entsteht die Integralgleichung:

$$\left. \begin{aligned} (V(r', \vartheta'))_{r'=2R} &= \frac{\mu}{\epsilon R^2} \cos \vartheta' \\ &+ 4R^2 \mu^2 \beta \frac{N_0}{\epsilon} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (V(r, \vartheta))_{r=2R} \left(\frac{\partial}{\partial r} A^{-1} \right)_{\substack{r=2R \\ q'=0}} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Die Lösung dieser Gleichung kann dargestellt werden durch die NEUMANNsche Reihe. Als Näherung soll nur das erste Glied der Reihe Verwendung finden:

$$(V(r', \vartheta'))_{r'=2R} = \frac{\mu}{4\epsilon R^2} \cos \vartheta'. \quad (18)$$

Wenn man (18) in (15) einsetzt, erhält man weiter

$$V(r', \vartheta') = \frac{\mu}{\epsilon r'^3} \cos \vartheta' + \frac{N_0}{\epsilon^2} \mu^3 \beta \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos \vartheta \sin \vartheta \left(\frac{\partial}{\partial r} A^{-1} \right)_{r=2R, \vartheta'=0} d\vartheta d\varphi. \quad (19)$$

Damit ist die gewünschte Potentialfunktion in erster Näherung bekannt und es ist insbesondere

$$V_W(r', \vartheta') = \frac{N_0}{\epsilon^2} \mu^3 \beta \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(\frac{\partial}{\partial r} A^{-1} \right)_{r=2R, \vartheta'=0} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (20)$$

Bevor nun die von der Dipolwolke am Ort des Zentraldipols erzeugte Feldstärke aus V_W berechnet wird, ist zu überlegen, daß infolge der axialen Symmetrie des Feldes des Zentraldipols auch die Dipolwolke axiale Symmetrie besitzt, und daß deshalb die gesuchte Feldstärke nur in Richtung der Achse des Koordinatensystems liegen kann. Man erhält so durch Gradientenbildung für die Strukturfeldstärke

$$\left. \begin{aligned} F_N &= - \left\{ \frac{\partial}{\partial r'} V_W(r', \vartheta') \right\}_{r'=r'=0} \\ &= - \frac{N_0}{\epsilon^2} \mu^3 \beta \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r' \partial r} A^{-1} \right\}_{r=2R, \vartheta'=0} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta d\varphi. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Mit (13) ergibt das:

$$F_N = \frac{\pi}{3} \frac{N_0}{\epsilon^2} \left(\frac{\mu}{R} \right)^3 \beta, \quad (22)$$

und die potentielle Energie des Zentraldipols gegen die Dipolwolke ist demnach:

$$E = - \frac{\pi}{3} \frac{N_0}{\epsilon^2} \left(\frac{\mu}{R} \right)^3 \mu \beta. \quad (23)$$

Da aber jeder Dipol der Lösung einmal Zentraldipol ist, ergibt sich als mittlere potentielle Energie der gelösten Dipole gegeneinander der Betrag:

$$E_N = - \frac{\pi}{6} \frac{N_0}{\epsilon^2} \left(\frac{\mu}{R} \right)^3 \mu \beta. \quad (24)$$

Das thermodynamische Potential der Lösungen.

Das Ergebnis der vorstehenden Ableitung kann jetzt benutzt werden, um das elektrostatische Zusatzglied zur freien Enthalpie der betrachteten Lösungen zu berechnen. Die freie Enthalpie G der Lösung soll sich zusammensetzen aus einem Anteil, der einer idealen Lösung

entspricht G_{id} und dem elektrostatischen Zusatzglied G_{el} . G muß der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung

$$G = E + T \frac{dG}{dT} \quad (25)$$

genügen. Da außerdem G_{id} auch dieser Gleichung genügt, muß auch gelten:

$$G_{el} = E_{el} + T \frac{dG_{el}}{dT}. \quad (26)$$

Daraus ergibt sich das elektrostatische Zusatzglied zur freien Enthalpie zu:

$$G_{el} = -T \int \frac{E_{el}}{T^2} dT. \quad (27)$$

Nun ist aber unter Beachtung der Tatsache, daß

$$N_0 = \frac{n_1}{V}$$

gilt,

$$E_{el} = n_1 L E = -\frac{\pi}{6} \frac{n_1^2 L^2}{V^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\mu}{R} \right)^3 \frac{kT}{\mu} \quad (28)$$

wenn mit n_1 die Gesamtmole des gelösten Stoffes, L die LOSCHMIDT'sche Zahl und V das Gesamtvolumen der Lösung bezeichnet werden. Aus (27) und (28) ergibt sich:

$$G_{el} = -\frac{\pi}{12} \frac{n_1^2 L^2}{V^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\mu}{R} \right)^3 \frac{\mu}{kT}. \quad (29)$$

Nachdem jetzt die gesamte freie Enthalpie der Lösung bekannt ist, können z. B. die Abweichungen berechnet werden, die die Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen dieser Lösungen von den idealen Werten zeigen. So ergibt sich in prinzipiell bekannter Weise:

$$\frac{\Delta T_{f,i}}{4T_{f,i}} = 1 - \frac{\pi}{12} \frac{L\mu}{(kT)^2} \left(\frac{\mu}{R} \right)^3 \frac{n_1}{V}. \quad (30)$$

Die abgeleitete Beziehung gilt in gleicher Weise für Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen.

(30) wird zunächst dadurch bestätigt, daß die verlangte Proportionalität der Abweichung mit der Konzentration durchweg bei den in Rede stehenden Lösungen beobachtet wird. Die weitere Frage, ob der Proportionalitätsfaktor von der Theorie richtig wiedergegeben wird, wurde für einige Substanzen, für deren Lösungen Werte vorliegen, so geprüft, daß aus den beobachteten Werten der Gefrierpunktserniedrigung bzw. Siedepunktserhöhung mit Hilfe der abgeleiteten Beziehung die Molekülradien der gelösten Stoffe berechnet wurden. So ergab sich¹⁾:

¹⁾ Die experimentellen Daten sind einer Arbeit von BERGER, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 283, entnommen.

Tabelle. Lösungen in Benzol.

Stoff	<i>R</i> in cm
$C_6H_5 \cdot NO_2$	$3'12 \cdot 10^{-8}$
$(C_6H_5)_2 \cdot CO$	$2'42 \cdot 10^{-8}$
$C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$	$1'42 \cdot 10^{-8}$
$C_6H_5 \cdot CHO$	$2'18 \cdot 10^{-8}$
$C_6H_5 \cdot CH_2OH$	$0'51 \cdot 10^{-8}$
$C_6H_5 \cdot NH_2$	$0'91 \cdot 10^{-8}$

Für die über dem Strich stehenden Stoffe ergeben sich also Molekülgrößen, die in Anbetracht der während der Ableitung gemachten Vernachlässigungen, recht gut mit den tatsächlichen Moleküldimensionen übereinstimmen. Für die unter dem Strich stehenden Stoffe ergeben sich Werte, die erheblich zu klein sind. Es ist nun interessant zu bemerken, daß gerade diese zwei Stoffe nicht zu der Gruppe gehören, für die unsere Ableitungen eigentlich gelten sollten. Alkohole und Amine gehören entsprechend dem komplizierten Charakter ihrer Molekularisationskurven eindeutig in die erste unserer in der Einleitung genannten Lösungsgruppen. Für diese erste Gruppe von Lösungen wird bekanntlich als Wechselwirkungsmechanismus der gelösten Moleküle Assoziation angenommen. Im Zusammenhang damit kann festgestellt werden, daß der *R*-Wert für den Benzylalkohol nach unserer Tabelle stärker aus dem Rahmen fällt als der für das Amin, und daß gleichzeitig Alkohole als stärkere Assoziatbildner bekannt sind als Amine.

Bisher konnte also gezeigt werden, daß offenbar die Schwarmbildungsvorstellung auch quantitativ zumindest thermodynamische Daten der in Frage stehenden Lösungen wiederzugeben vermag. Damit ist aber noch nicht gezeigt, daß nicht doch auch bei den Lösungen der zweiten Gruppe Assoziation und nicht Schwarmbildung wirklich vorliegt. Es lassen sich nämlich unter Annahme geeigneter Assoziationskonstanten lineare Abweichungen in den thermodynamischen Eigenschaften auch immer durch Assoziation erklären. Eine Möglichkeit, nachzuweisen, daß die Schwarmbildungsvorstellung für die Lösungen der zweiten Gruppe nicht nur hinreichend, sondern auch notwendig ist, besteht jedoch darin, daß die Temperaturabhängigkeit der Abweichungen vom idealen Verhalten untersucht wird. Die Temperaturabhängigkeit muß bei Vorliegen von Assoziationsgleichgewichten Exponentialcharakter besitzen, während sie im Schwarm-

bildungsfall durch (30) festgelegt ist. Eine Prüfung und Entscheidung könnte also so vorgenommen werden, daß für jeden gelösten Stoff jeweils aus der Gefrierpunktserniedrigung und aus der Siedepunkterhöhung der R -Wert berechnet wird. Falls durch (29) die Temperaturabhängigkeit des elektrostatischen Zusatzgliedes zur freien Enthalpie richtig wiedergegeben wird, muß dann beide Male derselbe R -Wert resultieren. Leider ist das experimentelle Material, das in der Literatur vorliegt, sehr wenig umfangreich, so daß wir hier nur für Benzophenon die zwei R -Werte angeben können.

$(C_6H_5)_2CO$ in Benzol

R aus Gefrierpunktserniedrigung bei 5.5° $2.42 \cdot 10^{-8}$ cm.

R aus Siedepunkterhöhung bei 80° $2.42 \cdot 10^{-8}$ cm.

Sie stimmen ausgezeichnet überein, diese Übereinstimmung kann aber natürlich zufällig sein. Eine Entscheidung der Frage wird also erst möglich sein, wenn umfangreicheres experimentelles Material über Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunkterhöhungen vorliegt.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie.

Über Ätzfiguren an *Al*-Kristalloberflächen. I.

Von

H. Mahl und I. N. Stranski.

(Mit 22 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 26. 3. 42.)

Es werden übermikroskopische Untersuchungen an geätzten rekristallisierten Aluminiumfolien von verschiedenem Reinheitsgrad mitgeteilt. Dabei ergibt sich, daß sowohl das verunreinigte als auch das Reinstaluminium bei Salzsäure-, Salzsäure-Flußsäure-Ätzung und bei elektrolytischer Ätzung im groben ein würfelförmiges Ätzrelief zeigt. Bei Reinstaluminium ist das würfelförmige Ätzrelief häufig durch Pseudopyramidenflächen verdeckt, so daß der Gesamtbildeindruck im allgemeinen wesentlich anders ist als beim verunreinigten *Al*. — Die theoretische Deutung des würfelförmigen Materialabbaues beim *Al* führt zu dem Schluß, daß die Ätzfiguren nicht durch Reagieren des *Al*-Kristalls selbst, sondern erst durch die Ablösung eines Reaktionsproduktes verursacht werden. (Sonst müßten wenigstens an den konkaven Teilen der Ätzfiguren neben den 001-Ebenen noch viel besser die 111-Ebenen auftreten. An den konvexen Teilen der Ätzfiguren könnten andererseits überhaupt keine ebenen Flächegebilde auftreten.) Als solches Reaktionsprodukt wird ein Oberflächenoxyd angenommen. Die Eigenschaften einer solchen Oxydschicht geben im großen und ganzen die Beobachtungsergebnisse befriedigend wieder.

Es ist seit langem bekannt, daß Metalloberflächen beim Ätzen mit Säuren so vergrößern, daß Figuren entstehen, die von bestimmten Kristallflächen begrenzt werden. Dieses Verhalten ermöglicht bekanntlich in vielen Fällen eine Bestimmung der Kristallorientierung von Kristalloberflächen auf optischem Wege¹⁾. Neben diesen mehr praktischen Anwendungen, die sich aus dem Ätzrelief ergeben, kann das Studium einer angeätzten Metalloberfläche besonders wertvolle Hinweise über den Ablauf des Auflösungsvorganges des Metalles ergeben, was nicht nur vom physikalisch-chemischen Standpunkt interessiert, sondern auch für viele Korrosionsfragen von größter Wichtigkeit ist. Es braucht wohl nicht besonders darauf hingewiesen zu werden, daß eine lichtmikroskopische Oberflächenbeobachtung nur in den seltensten Fällen die Feinheiten wiederzugeben vermag, die für diese Fragestellung interessieren, und daß erst durch eine übermikroskopische

¹⁾ Vgl. z. B. G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. 148 (1925) 293. P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. 60 (1925) 305 u. a.

Oberflächenabbildung Aussicht auf die Erkennung der wesentlichen Eigentümlichkeiten im Oberflächenrelief besteht. Eine übermikroskopische Oberflächenabbildung gelingt mit Hilfe des Abdruckverfahrens¹⁾ — dem einzigen Verfahren, das bis jetzt eine unverzerrte übermikroskopische Oberflächendarstellung erlaubt — bei Aluminium besonders gut und ist, wie kürzlich an anderer Stelle gezeigt werden konnte, zum Studium von *Al*-Ätzstrukturen vorzüglich geeignet²⁾. Es ist zweifellos wichtig, das Zustandekommen der Ätzfiguren hier an Hand der Kristallwachstumstheorie eingehend zu besprechen und zu deuten. Eine Klärung des Verhaltens von *Al* auf diesem Wege dürfte dann die Deutung ähnlicher Fälle weitgehend erleichtern.

Arbeitsweise³⁾.

Die Ätzversuche wurden an *Al*-Folien von verschiedenem Reinheitsgrad durchgeführt, die durch Glühen rekristallisiert waren⁴⁾. Geätzt wurde mit Salzsäure, Salzsäure—Flußsäure-Gemischen und auf elektrolytischem Wege bei Raumtemperatur oder schwach erwärmten Ätzmitteln. Die übermikroskopischen Untersuchungen wurden mit dem elektrostatischen Übermikroskop der AEG durchgeführt⁵⁾.

Abdruckverfahren. Das zur Abbildung der Oberfläche benutzte Abdruckverfahren besteht darin, daß die zu untersuchende Oberfläche zunächst mit einem dünnen Oberflächenfilm überzogen wird, der nach seiner zerstörungsfreien Ablösung die Form der Oberflächenunebenheiten des Metalles weitgehend unverändert beibehält. Eine elektronenmikroskopische Abbildung dieses Abdruckfilms auf dem üblichen Durchstrahlungswege liefert dann ein sehr kontrastreiches übermikroskopisches Bild des Reliefs der Metalloberfläche.

Die Durchführung des Abdruckverfahrens ist bei *Al* besonders einfach. Durch geeignete elektrolytische Oxydation des Metalles kann hier ein praktisch strukturloser Oberflächenoxydfilm erzeugt werden, der so stabil ist, daß seine Ablösung in größeren Stücken auch dann

¹⁾ H. MAHL, Metallwirtsch. 19 (1940) 488. Z. techn. Physik 22 (1941) 33 und Naturwiss. 30 (1942) 207. ²⁾ H. MAHL, Zbl. Mineral., Geol., Paläont. (A) 1941, 182. ³⁾ Dieser und der folgende Abschnitt sind von MAHL verfaßt, der letzte von STRANSKI. ⁴⁾ Für die Überlassung der *Al*-Folien und die Durchführung eines Teiles der Ätzungen sind wir besonders Frl. Dipl.-Ing. DAHLE und Herrn Dr. NAUCK (Hydrawerk) zu großem Dank verpflichtet. ⁵⁾ H. MAHL, Z. techn. Physik 20 (1939) 316. Jb. AEG Forsch. 7 (1940) 43. Kolloid-Z. 91 (1940) 105.

noch gelingt, wenn seine Dicke nur wenige 100 Å beträgt. Als Ablösmethode hat sich hier besonders die Quecksilbermethode bewährt¹⁾. Sie beruht darauf, daß metallisches Quecksilber, das sich aus einer Quecksilberchloridlösung auf *Al* niederschlägt, sich vorwiegend unter der Oxydhaut entlang durchfrißt und diese auflöst. Metallreste, die an der Oxydhaut hängen bleiben, können durch Waschen in Salzsäure entfernt werden, die das sehr widerstandsfähige *Al*-Oxyd nur sehr wenig angreift. Nach einem letzten Waschen in destilliertem Wasser wird der abgelöste Oxydfilm mit dem Objektträgerplättchen aufgefischt und im Übermikroskop abgebildet.

Beobachtungsergebnisse.

Salzsäure—Flußsäure-Ätzung. Betrachten wir zuerst das Ätzrelief des gewöhnlichen technisch-reinen Aluminiums mit einem Reinheitsgrad von 99·5 bis 99·7%. Aus lichtmikroskopischen Untersuchungen von WEERTS²⁾ u. a. ist bekannt, daß Reinaluminium von Salzsäure bzw. Salzsäure—Flußsäure-Gemischen so aufgelöst wird, daß nur die Würfelflächen des kubisch flächenzentrierten *Al* freigelegt

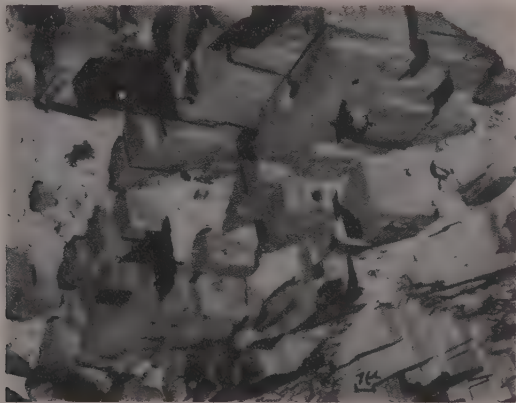


Abb. 1. 99·5% *Al* geätzt mit 15% iger *HCl* bei etwa 1% *HF*-Zusatz. Ätzdauer: etwa 5 Minuten; Vergr. 3000:1.

¹⁾ Vgl. in U. R. EVANS, Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen. Springer 1939. S. 55. ²⁾ J. WEERTS, Z. techn. Physik 9 (1928) 126.

werden. Das übermikroskopische Bild einer solchen Oberfläche bestätigt im wesentlichen diesen Befund (Abb. 1). Bei der Salzsäureätzung mit oder ohne Flußsäurezusatz tritt bei rekristallisiertem Reinaluminium (z. B. 99.5% *Al*) immer ein würfelförmiges Ätzrelief auf. Bei den weit über 100 Ätzproben, die untersucht wurden, sind in keinem Fall andere Ätzflächen beobachtet worden. Die Zusammensetzung des Ätzmittels hat nur insofern Einfluß auf das Relief, als bei der Ätzung mit Salzsäure allein es häufig zu einer unregelmäßigeren Ausbildung von Ätzstufen kommt (Abb. 2), wie es bei einem geringen

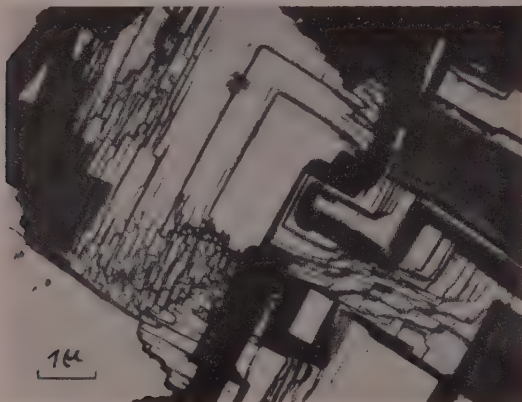


Abb. 2. 99.7% *Al* geätzt mit wässriger *HCl* (1:1) verdünnt). Ätzdauer: 10 Minuten; Vergr.: 10000:1.

Flußsäurezusatz der Fall ist. Die Rolle der Flußsäure dürfte darum hauptsächlich darin bestehen, daß sie die in Salzsäure unlöslichen Verunreinigungen, wie Silicium, das neben Eisen den Hauptanteil der Verunreinigungen bildet, mit auflöst und so die Ausbildung von regelmäßigen Ätzflächen ermöglicht.

Betrachten wir das würfelförmige Ätzrelief bei höherer Vergrößerung (Abb. 3), so erkennen wir, daß eine einzelne Fläche wohl im groben einer Würfffläche entspricht. Die vielen Unebenheiten und die kleinen Neigungsabweichungen, die gleichgelagerte Flächen zueinander aufweisen, zeigen aber, daß bei der Metallauflösung eine Reihe von Störungsfaktoren mit im Spiele sind, die die Freilegung

von größeren Bereichen von idealen Würfebenen verhindern. Als Störungsquellen kommen neben örtlichen Dichteunterschieden der eingelagerten Verunreinigungen, die durch Lokalelementbildung wesentlich zur Materialauflösung beitragen, unter anderem besonders Dichteschwankungen des Ätzmittels und zeitweise örtliche Polarisation durch den freiwerdenden Wasserstoff in Frage.

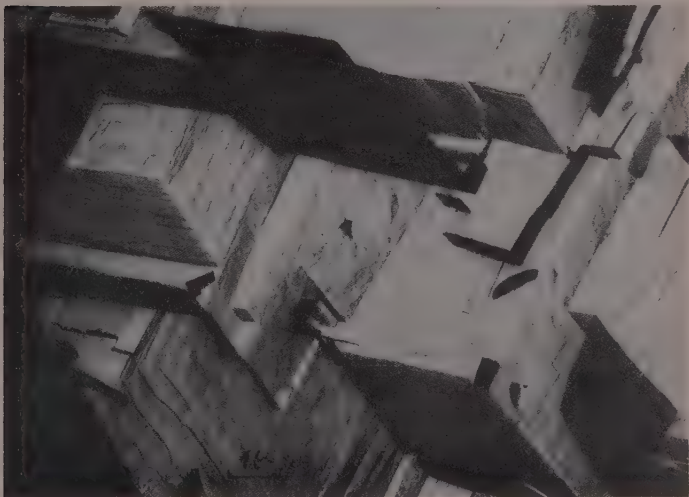


Abb. 3. 99'5% *Al* geätzt mit alkoholischer *HCl* (1:1 verdünnt). Ätzdauer: 20 Minuten; Vergr.: 9000:1.

Der große Einfluß der Verunreinigungen geht schon allein aus der Tatsache hervor, daß verunreinigtes *Al* größenordnungsmäßig schneller aufgelöst wird als Reinstaluminium. So erleidet 99'5% *Al* bei der Ätzung in alkoholischer Salzsäure (1:1) in gleichen Zeiten einen rund 50mal stärkeren Gewichtsverlust als 99'99% *Al*. Da gerade Silicium und besonders Eisen, die meistens den Hauptanteil der Verunreinigungen bilden, wegen ihrer bekannten außerordentlichen geringen Löslichkeit in *Al* wohl zu ihrem größten Anteil in ausgeschiedener Form vorliegen, ist eine Lokalelementbildung leicht verständlich. Diese Verunreinigungen scheinen aber nicht etwa in Form kleiner

Körnchen im Grundmetall eingestreut zu sein, denn sonst müßten in der Umgebung solcher Einlagerungen durch Lokalelementbildung Ätzgrübchen entstehen. Die Beobachtungen zeigen vielmehr, daß das mit Eisen und Silicium verunreinigte *Al* besonders regelmäßige und scharfkantige Ätzwürfel bildet. Diese Verunreinigungen müssen darum vorwiegend schichtenweise in bestimmter Orientierung eingelagert sein, worauf auch schon ältere mikroskopische Beobachtungen hinweisen¹⁾.

Anders liegt der Fall bei Kupfer. Kupfer wird aus *Al* in Form kurzer Stäbchen ausgeschieden²⁾ und ist außerdem nur schwer in Salzsäure löslich, was sich besonders in der Bildung eines braunschwarzen Beschlages beim Ätzen von kupferhaltigem *Al* zeigt. Kupfer stört darum bereits in geringen Mengen den würfelförmigen Materialabbau des Aluminiums wesentlich und führt zu einer deutlichen Grübchenbildung.

Während wir bei dem eisen- und siliciumhaltigen *Al* bei der Salzsäureätzung immer mehr oder weniger gut ausgebildete verhältnismäßig scharfkantige Würfelstufen beobachten, sieht das Ätzrelief des Reinstaluminiums (99,99% *Al*) oft völlig anders aus:

Sowohl Ätzungen mit wässriger und alkoholischer Salzsäure als auch die mit Salzsäure—Flußsäure-Gemischen ergaben Oberflächenreliefs, die scheinbar nicht nur an die Würfelflächen anknüpfen, sondern mehrere verschieden geneigte Flächen erkennen lassen (Abb. 4). Bei einer kurzen Ätzung mit einem Salzsäure—Flußsäure-Gemisch, von dem Reinstaluminium noch relativ kräftig angegriffen wird, das aber leicht zum Lochfraß führt, konnten neben annähernd würfelförmigen Ätzgruben auch gelegentlich solche beobachtet werden, die die Form eines regelmäßigen Polyeders hatten (Abb. 5). Das Quadrat in der Figurenmitte der Abb. 5, die Grundfläche der Ätzgrube, dürfte dabei wohl einer Würfelfläche entsprechen, während die anschließenden Flächen Rhombododekaeder- und Oktaederflächen darstellen dürften. Bemerkenswert ist, daß die mittlere Würfelfläche praktisch ohne Feinstruktur ist, also weitgehend eben ist, während die anderen Flächen eine mehr oder weniger starke Vergröberung erkennen lassen.

¹⁾ R. S. ARCHER und L. W. KEMPF (Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 73 (1926) 587) konnten bei *Al*—*Si*-Legierungen ausgeschiedenes Eisen, das wahrscheinlich dem ternären System *Fe*—*Al*—*Si* angehört, in Form von grauen Tafeln oder Nadeln bereits bei einigen Hundertstel Prozent *Fe* im angeätzten Schliffbild nachweisen. ²⁾ H. MAHL, Metallwirtsch. 20 (1941) 983. Naturwiss. 30 (1942) 207.

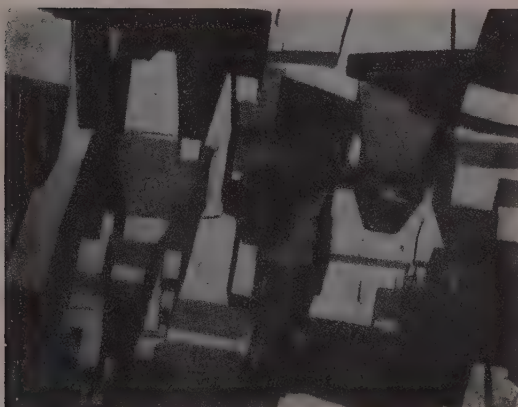


Abb. 4. 99'99% *Al* (Reinst-*Al*) geätzt in alkoholischer *HCl* (1:1).
Ätzdauer: 48 Stunden; Vergr.: 3000:1.

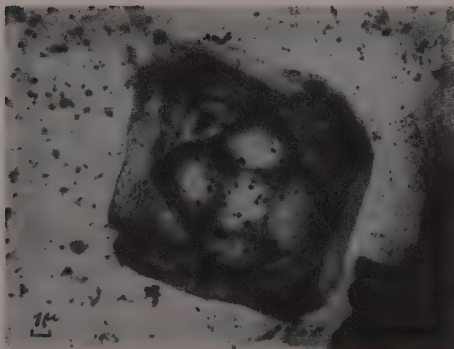


Abb. 5. 99'99% *Al* geätzt mit *HCl* + *HF* (25 Teile *HCl* + 15 Teile *HF* + 80 Teile *H₂O*).
Ätzdauer: 75 Minuten; Vergr. 3000:1.

Bei längerem Ätzen in einem Salzsäure-Flußsäure-Gemisch ist der Materialabbau so unregelmäßig, daß nur noch andeutungsweise Kristallflächen zu erkennen sind (Abb. 6).

Eine weitaus gleichmäßigere Auflösung ohne Lochfraß wird bei der Ätzung mit reiner Salzsäure erzielt. Abb. 7 gibt ein charakteristisches Bild eines solchen Ätzreliefs wieder, das durch achtzehnstündiges Ätzen von Reinstaluminium in alkoholischer Salzsäure (1:1 verdünnt) bei Zimmertemperatur erhalten wurde. Neben den Würfelflächen fallen besonders die Ätzfiguren auf, die an abgestumpfte Pyramiden erinnern. Der Bildeindruck von hervortretenden Pyramiden entspricht in Wirklichkeit, wie aus Vergleichsbeobachtungen mit dem Lichtmikroskop hervorgeht, dem Negativ der Oberfläche (eine sichere Entscheidung, ob eine Kante ein- oder ausspringend ist, läßt die Aufnahme eines Al -Oxydabdruckes allein nicht immer zu). Eine solche „Pyramide“, wie sie in Abb. 8 in etwas höherer Vergrößerung wiedergegeben ist, ist demnach als ein in das Material ragender Schacht zu deuten, der sich nach unten verjüngt.

Schon allein die Tatsache, daß die Grund- und Randkanten der Pyramiden parallel zu Würfelkanten des angeätzten Metalles liegen, wie aus der Lage der in einzelnen Ätzfacetten liegenden quadratischen Ätzfiguren hervorgeht (Abb. 7), läßt vermuten, daß es sich bei den Pyramidenflächen nicht um Kristallflächen des Typs (01 n) handelt, sondern um feine Treppen, die aus Würfelflächen gebildet werden. Da außerdem in manchen Fällen, wie z. B. auf Abb. 8, deutlich eine Querstreifung in den einzelnen Pyramidenflächen zu beobachten ist, besteht über dem Pseudocharakter dieser Flächen kein Zweifel.

Übrigens lassen sich derartige pyramidenähnliche Ätzgruben auch bei verunreinigtem Al erzeugen, wenn wir die Ätzwirkung der Salzsäure durch eine geeignete Verdünnung stark herabsetzen. Dies gelingt schon durch Alkohol-, besser noch durch Glycerinzusatz, wie Abb. 9 zeigt. Die unter derartigen Bedingungen auf verunreinigtem Al erzeugten Ätzschächte, die vermutlich als Folge einer sehr langsamen Materialauflösung auftreten, lassen bei entsprechender Vergrößerung die einzelnen Würfeltreppen an den Pseudoflächen meist deutlich erkennen (Abb. 10).

Pyramidenförmige Ätzgruben brauchen durchaus nicht immer von der Oberfläche auszugehen. Sie treten vielfach auch als seitliche Abzweigungen von Ätzgruben auf, die bereits ins Metallinnere führen

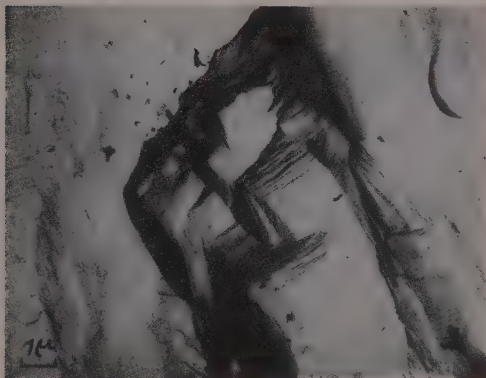


Abb. 6. 99'99% *Al* geätzt mit $HCl + HF$ (30 Teile HCl + 1 Teil HF + 60 Teile H_2O).
Ätzdauer: 3 Stunden; Vergr. 6000:1.

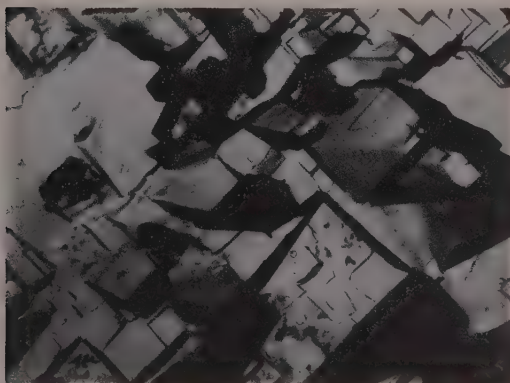


Abb. 7. 99'99% *Al* geätzt in alkoholischer HCl (1:1). Ätzdauer: 18 Stunden.
Vergr. 2000:1.

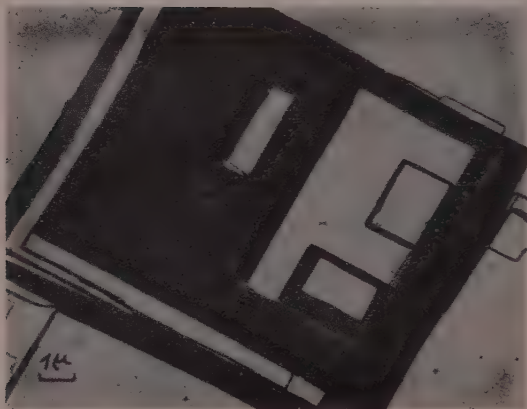


Abb. 8. 99'99% Al geätzt in alkoholischer Salzsäure (1:1). Ätzdauer 7 Stunden;
Vergr.: 6000:1.

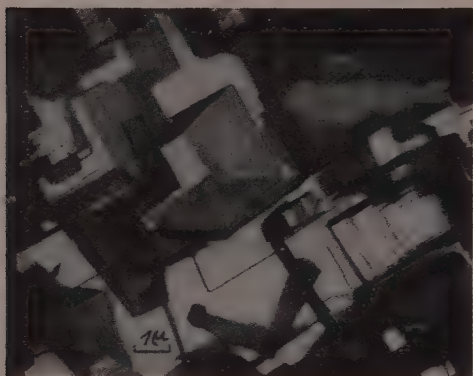


Abb. 9. 99'5% Al geätzt in $HCl + \text{Glycerin}$ (1:2). Ätzdauer: 3 Stunden;
Vergr. 6000:1.

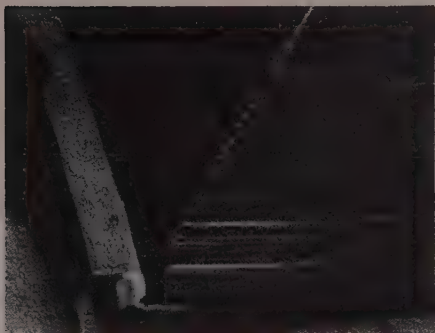


Abb. 10. 99'5% *Al* geätzt in alkoholischer *HCl* (1:1). Ätzdauer: 20 Minuten;
Vergr. 15000:1.



Abb. 11. 99'99% *Al* geätzt in alkoholischer *HCl* (1:1). Ätzdauer: 7 Stunden;
Vergr.: 2000:1 (Stereoaufnahme).

und verlaufen, wenn die Würfelebene des Kristalls parallel zur Oberfläche liegt, ebenfalls parallel zu dieser. Abb. 11, die eine Stereoaufnahme von geätztem Reinstaluminium wiedergibt, läßt bei stereoskopischer Betrachtung derartige unter der Oberfläche verlaufender Ätزشächte

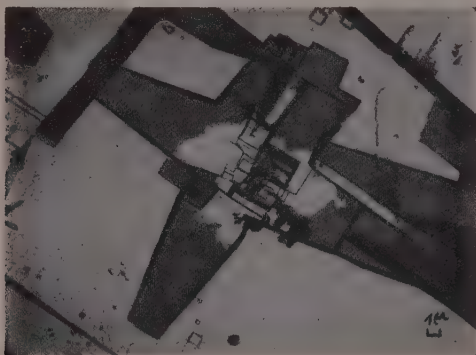


Abb. 12. 99'99% Al geätzt in alkoholischer HCl (1:1). Ätzdauer 7 Stunden: Vergr.: 2000:1.

deutlich erkennen. Im übermikroskopischen Elektronenbild erscheinen die seitlichen Kanäle darum als dunkle Trapeze (Abb. 12), da an diesen Stellen die dreifache Dicke des Abdruckfilms durchstrahlt werden muß, wie aus der Zeichnung Abb. 13 sofort zu ersehen ist.

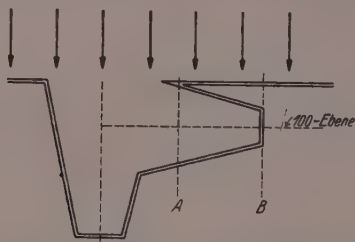


Abb. 13. In dem Bereich A—B sind drei übereinanderstehende Abdruckfilme zu durchstrahlen. Da die Bildhelligkeit im Elektronenbild bei einheitlichem Material nur von der zu durchstrahlenden Dicke abhängt, erscheint das Bereich A—B dunkel gegen die Umgebung.

An horizontal liegenden Ätzgruben, wie sie auf Abb. 12 vorliegen, läßt sich auch mühelos der Winkel messen, den die Pseudopyramidenflächen gegen die Pyramiden-Mittelsenkrechte (100-Richtung) einschließt. Er ist bei den verschiedenen Pyramiden annähernd gleich und beträgt 7° bis 10° .

Außer den pyramidenförmigen Ätzfiguren konnten bei Reinstaluminium auch Bereiche beobachtet werden, die wie bei verunreinigtem Aluminium ein verhältnismäßig regelmäßiges würfelförmiges Ätzrelief aufwiesen (Abb. 14), besonders dann, wenn vor der Salzsäureätzung

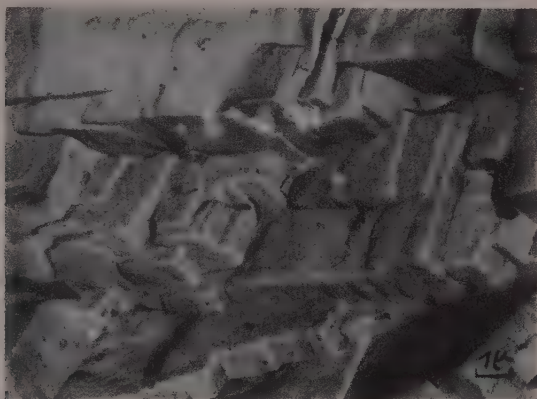


Abb. 14. 99'99% Al geätzt in wässriger *HCl* (1:1). Ätzdauer: 11 Stunden; Vergr.: 6000:1.

die Oberfläche durch kalte konzentrierte Natronlauge von der natürlichen Oxydschicht befreit worden war. Als auffälliger Unterschied gegenüber dem verunreinigten Aluminium springt hier besonders die relativ stärkere Verrundung der Würfelkanten ins Auge (vgl. Abb. 14 mit den Abb. 1, 3).

Aus all diesen Beobachtungen folgt, daß das Ätzrelief des Reinstaluminiums qualitativ mit dem des verunreinigten übereinstimmt. Durch die Ausbildung von oft vorherrschenden Pseudo-01*n*-Flächen wird allerdings der würfelförmige Charakter des Ätzreliefs besonders bei Reinstaluminium oft weitgehend verdeckt (vgl. besonders Abb. 4).

Lediglich in vereinzeltten Fällen konnten auch kleine Flächen beobachtet werden, die von dem obigen Schema abweichen. Wie Abb. 15 zeigt, sind hier neben den relativ großen Würfelflächen besonders an deren Ecken auch noch Flächen vorhanden, die die drei Kristallachsen schneiden. Sie könnten darum Oktaederflächen darstellen. Wegen ihrer Kleinheit (man beachte die Vergrößerung der Aufnahme!) und ihrem seltenen Auftreten scheint diesen Flächen aber eine untergeordnete Bedeutung zuzukommen.



Abb. 15. 99'99% Al geätzt in alkoholischer HCl (1:1). Ätzdauer: 18 Stunden; Vergr.: 18000:1.

Elektrolytische Ätzung. Ebenso wie bei der Salzsäureätzung bei Al der Materialabbau unter Freilegung von Würfelflächen erfolgt, treten auch bei elektrolytischer Ätzung gleichartige Ätzstrukturen auf. Für die in dieser Richtung durchgeführten Versuche wurde das dünne Aluminiumblech in einer konzentrierten Kaliumchloridlösung bei 4 Volt und einer Stromdichte von $170 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$ anodisch geätzt. Bereits nach wenigen Minuten konnte die Ätzwirkung deutlich am Auftreten von charakteristischen Ätzfiguren festgestellt werden. Wie Abb. 16 an verunreinigtem Al zeigt, erfolgt der Materialabbau hier so, daß, abgesehen von einigen runden Grübchen, die gelegentlich auftreten, im wesentlichen nur Würfelflächen freigelegt werden. Die Ätzstruktur gleicht demnach weitgehend der, die mit Salzsäure bzw. Salzsäure – Flußsäure-Gemischen erzielt werden (vgl. Abb. 1 bis 3).

Reinstaluminium ergibt ebenfalls ganz ähnliche Ätzstrukturbilder (Abb. 17). Irgendwelche charakteristische Unterschiede gegenüber denen des verunreinigten *Al* konnten hier nicht festgestellt werden. Ebenfalls ist die Ätzgeschwindigkeit bei den verschiedenen reinen *Al*-Proben praktisch dieselbe.

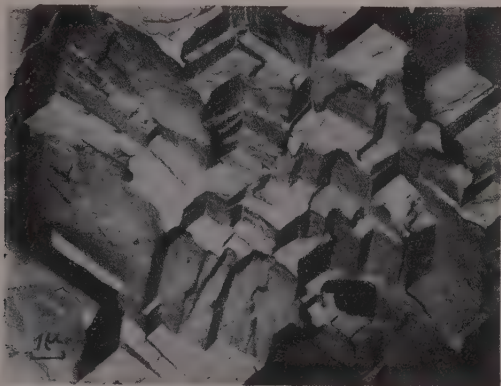


Abb. 16. 99.5% *Al* elektrolytisch geätzt bei 4 Volt und 170 mA/cm².
Ätzdauer: 7 Minuten; Vergr. 6000:1.

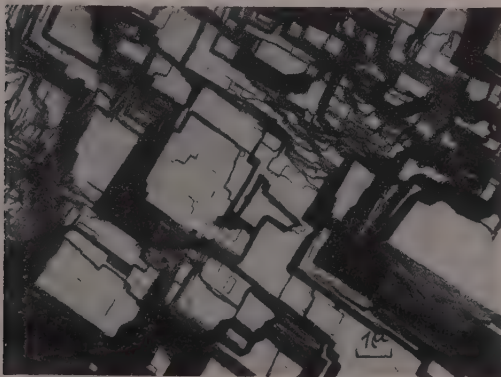


Abb. 17. 99.99% *Al* elektrolytisch geätzt, wie Abb. 16. Vergr. 6000:1.

Deutung der Beobachtungsergebnisse.

Die Analyse der Wachstums- und Auflösungs Vorgänge bei den Kristallen an Hand der Abtrennungsarbeiten der Bausteine¹⁾ liefert gewisse wesentlich verschiedene Merkmale für die Vorgänge selbst, je nachdem, ob der in Betracht gezogene Kristall zur Klasse der Ionenkristalle oder zu den nichtpolaren gehört. Diese Verschiedenheit im Verhalten beider Kristallarten, die nur wenig oder gar nicht beachtet wird, aber für das folgende sehr wesentlich ist, soll daher zunächst kurz umrissen werden.

Wenn Komplikationen durch die Gegenwart fremder Molekeln ausgeschlossen sind, wird eine konvexe Endwachstumsform (das ist die Form, die ein bei bestimmter Übersättigung wachsender Kristall nach hinreichend langer Wachstumszeit erreicht) und eine konkave Endauflösungsform (erhalten z. B. durch entsprechende Verdampfung eines Hohlkristalls in einer untersättigten Dampfphase) stets die Flächen aufweisen, die auch an der (dem Druck in der Dampfphase entsprechenden) Gleichgewichtsform vertreten sind²⁾. Diese Schlußfolgerung gilt sowohl für polare als auch für nichtpolare Kristalle. Hingegen ist es zweckmäßig, die Verhältnisse bei der konvexen Auflösungsform (und bei der konkaven Wachstumsform) für polare und nichtpolare Kristalle getrennt darzulegen.

Eine konvexe Auflösungsform bei den nichtpolaren Kristallen wird stets weitgehend abgerundet sein. Dies läßt sich folgendermaßen herleiten: Da die Gleichgewichtsform bei diesen Kristallen im allgemeinen noch eine Funktion der Kristallgröße ist, gehen wir einfachheitshalber von einer endlichen Reichweite der zwischen den Kristallbausteinen wirksamen Kräfte aus. Ein endlicher, aber noch sehr großer Kristall ist dann im Gleichgewicht von denselben Flächen begrenzt, wie die unendlich große Gleichgewichtsform. Alle Eckenbausteine einer sehr großen Gleichgewichtsform, wie auch die einer Auflösungsform (die ja nur noch komplizierter sein kann), werden

¹⁾ W. KOSSEL, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. **1927**, 135. Leipziger Vorträge 1928. Probleme der modernen Physik, herausgegeben von P. DEBYE, Leipzig 1928, letzte Abhandlung, Naturwiss. **18** (1930) 901. I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. **136** (1928) 259; (B) **11** (1931) 342; (B) **17** (1932) 127. I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Z. Kristallogr. **78** (1931) 373. Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 100, 114, 312. Physik. Z. **36** (1935) 393. Ann. Physik **23** (1935) 330.

²⁾ I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 312. Ann. Physik **23** (1935) 330. Vgl. auch I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. (B) **38** (1938) 451. Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **72** (1939) 141.

eine Abtrennungsarbeit gleich $\varphi_{1/2}$, d. h. gleich dem Wert der Abtrennungsarbeit des Bausteins in der Halbkristallage, besitzen. (Die Abtrennungsarbeiten der Eckenbausteine einer einfacheren Form werden sogar kleiner als $\varphi_{1/2}$ sein.) Es ist von prinzipieller Bedeutung, daß bei untersättigten Drucken p , die kleiner als p_∞ sind, ein Abbau eines solchen Kristalls daher ganz glatt, ohne Überwindung von Energieschwellen in Form von dimensionslosen, eindimensionalen oder gar zweidimensionalen Keimbildungsarbeiten, verlaufen würde. Denn die dem Druck p gemäß der Dampfdruckgleichung zukommende Abtrennungsarbeit φ_p würde größer als $\varphi_{1/2}$ ausfallen. Um die Aussage ganz genau zu machen, sei noch folgende Korrektur hinzugefügt: Damit ein endlicher Kristall sich auflöst, genügt es, daß $\varphi_p > \bar{\varphi}_a$ ist, wobei $\bar{\varphi}_a (< \varphi_\infty = \varphi_{1/2})$ die den Gleichgewichtsdruck des endlichen Kristalls (vom Ausmaß a) bestimmende mittlere Abtrennungsarbeit darstellt. Nur im Intervall für p : $p_\infty < p < p_a$ bzw. für φ_p : $\varphi_a < \varphi_p < \varphi_\infty$ wird die Auflösung des endlichen nichtpolaren Kristalls mit einer allerdings sehr kleinen zweidimensionalen Keimbildungsarbeit verbunden sein. Nun ist aber $\varphi_\infty - \varphi_a$ stets nur sehr gering, so daß praktisch immer $\varphi_p > \bar{\varphi}_a$ bzw. $p < p_\infty$ ausfallen wird. Dies führt aber tatsächlich zu einer vollkommenen Abrundung der Ecken und Kanten des sich lösenden nichtpolaren Kristalls, wobei die Bezirke der Gleichgewichtsformflächen noch als stumpfe Ecken oder Grate hervorragen können¹⁾.

Ionenkristalle sollten insofern ein anderes Verhalten zeigen, als die Eckenbausteine der Gleichgewichtsform bei diesen Kristallen, wie auch die beim Abbau den Eckenbausteinen folgenden weiteren Bausteine, alle eine größere Abtrennungsarbeit als $\varphi_{1/2}$ besitzen. (Hierbei muß man die Abtrennungsarbeiten von Molekeln in Betracht ziehen, die noch über größere, passend zu wählende Flächengebiete zu mitteln sind.) Die Gleichgewichtsform, die meistens kristallographisch sehr einfach ist, ergibt sich daher als unabhängig von der Kristallgröße. So z. B. ist beim Steinsalz die Gleichgewichtsform stets ein Würfel, und die Abtrennungsarbeit der Würfeckenbausteine (Ionen oder Ionenpaare) ergibt sich bedeutend größer als die des entsprechenden Bausteins in der Halbkristallage²⁾. Alle anderen

¹⁾ Vgl. auch die Darstellung bei M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Dresden und Leipzig: Steinkopff 1939. S. 113 bis 120.

²⁾ Über die Rolle der Würfecken beim *NaCl* vgl. I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. 136 (1928) 259. W. KOSSEL, Leipziger Vorträge 1928. H. BRANDES und

Flächen außer 001, die beim Wachstum oder Auflösen spezieller Anfangsformen gelegentlich entstehen können, müssen Pseudoflächen darstellen, die aus würfelförmigen Treppenstufen bestehen oder sehr bald spontan in solche übergehen¹⁾.

Bei den Ionenkristallen beginnt der Aufbau einer Gleichgewichtsform normal ebenfalls von den Kristallecken aus, er ist aber hier mit zweidimensionalen Keimbildungsarbeiten verbunden, die mit abnehmender Untersättigung stark zunehmen und dann noch verhältnismäßig am geringsten ausfallen, wenn (am hinreichend großen Kristall) nur einzelne Gleichgewichtsform-Flächennetzebenen unter Bewahrung der Kristallform aufgerollt werden. Wie an anderer Stelle noch ausführlich dargelegt werden soll, muß die theoretische Behandlung der Auflösungsvorgänge an Ionenkristallen bedeutend verallgemeinert werden. In Analogie zur Behandlung der Wachstumsvorgänge²⁾ müssen auch in die theoretische Behandlung der Auflösungsvorgänge Hohlkanten-, Hohlckenkeime und noch einige kompliziertere Gebilde eingeführt werden. Zusammenfassend können wir daher sagen, daß beim Verdampfen von Ionenkristallen die Gleichgewichtsformecken und -kanten noch am ehesten (bei kleinen Untersättigungen) als solche erhalten bleiben müßten.

Das hier entworfene Bild vom Verhalten der nichtpolaren und Ionenkristalle gilt natürlich streng, wie erwähnt, nur für den Fall, daß die Kristalle allein von ihrem eigenen Dampf umgeben sind. Dieses Verhalten muß man vor Augen haben, wenn man zur Deutung der Abweichungen schreiten will, die beim Verunreinigen der Kristallflächen durch Adsorption fremder Molekeln oder auch beim Ersetzen der Dampfphase durch ein Lösungsmittel auftreten können.

Kehren wir nun auf die Deutung der Ätzfiguren beim *Al* zurück, so wäre die nächstliegende Aufgabe zu prüfen, wie der *Al*-Kristall

M. VOLMER, Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 466. I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 110. Beim *CsCl* ist nach W. KLEBER (Zbl. Mineral., Geol., Paläont., (A) 1938, 353) die Gleichgewichtsform das Rhombendodekaeder und beim *CaF₂* nach G. BRADISTILOV und I. N. STRANSKI (Z. Kristallogr. **103** (1940) 1) das Oktaeder, also in beiden Fällen ebenfalls einfache Kristallformen.

¹⁾ I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 127. Über Wachstumsversuche mit geschliffenen *NaCl*-Kristallen, allerdings aus wässriger Lösung, vgl. K. SPANGENBERG, Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Mügge-Festband **57** (A) (1928) 1197. A. NECHAU, Z. Kristallogr. **68** (1928) 15. K. SPANGENBERG und G. NITSCHMANN, Z. Kristallogr. **102** (1940) 309. ²⁾ H. BRANDES und M. VOLMER, loc. cit. I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 110.

als metallisch und nichtpolar reagieren müßte und ob die Beobachtungen damit übereinstimmen.

Die Gleichgewichtsform eines nichtpolaren Kristalls mit flächenzentriertem kubischen Gitter, wie es der *Al*-Kristall aufweist, ist in Abhängigkeit von der Reichweite der zwischen den Bausteinen wirkenden Kräfte in folgender Tabelle gegeben¹⁾:

Die Reichweite der zwischen den Bau- steinen wirksamen Kräfte umfaßt	nur erstnächste Gitternachbarn in Entfernung $r_1 = a_0/\sqrt{2}$	auch zweitnächste Gitternachbarn in Entfernung $r_2 = r_1 \cdot \sqrt{2}$	auch drittnächste Gitternachbarn in Entfernung $r_3 = r_1 \cdot \sqrt{3}$
(Gleichgewichts- formflächen	111, 001	111, 001, 011	111, 001, 011 113, 012, 135

Auf Grund dieses Ergebnisses sollten die konkaven Auflösungsformen (wie die konvexen Wachstumsformen) in erster Linie die Flächen 111 und 001, besonders aber die erste davon (die Oktaederfläche) aufweisen. Die konvexe Auflösungsform (wie die konkave Wachstumsform) sollte hingegen weitgehend abgerundet sein. Diese Schlußfolgerung stimmt aber überhaupt nicht mit dem Bild der Ätzfiguren beim Aluminium überein. Die Ätzfiguren haben stets konkave und konvexe Teile, und beide zeigen als besonders charakteristisches Merkmal die Würfffläche mit meistens gut ausgeprägten Kanten und Ecken. Sehr charakteristisch ist auch das Auftreten von tiefen Schächten, die allseitig ebenfalls von Würffflächen begrenzt werden. Die Seitenflächen, die eine anscheinende Abweichung von dieser Regel aufweisen, sind meistens deutlich als Pseudoflächen zu erkennen, die in Wirklichkeit aus vielen würfförmigen Treppenstufen bestehen (vgl. z. B. Abb. 10). Der nichtpolare Charakter der *Al*-Kristalle kann somit zur Erklärung der Ätzfiguren nicht herangezogen werden. Die Ätzfiguren lassen sich aber auch nicht mit einer Überlagerung elektrischer Kräfte deuten, die etwa als Folge einer entstehenden elektrischen Potentialdifferenz zwischen metallischem Kristall und Lösungsmittel in Erscheinung treten sollten. Damit könnte man unter gewissen Voraussetzungen eine bevorzugte Ausbildung von konvexen Ecken und Kanten folgern, nicht aber gerade diese des Würfels und schon gar nicht die konkaven Ätzformen mit den konkaven Würffflächen, -kanten und -ecken.

¹⁾ I. N. STRANSKI und R. KAISCHew, Z. Kristallogr. 78 (1931) 373, Z. physik. Chem. (B) 26 (1934) 312.

Um das Ergebnis einer weiteren Diskussion vorwegzunehmen, sei gesagt, daß folgende Erklärung als sehr plausibel und als zur Zeit einzig mögliche erscheint: Die Ätzfiguren werden nicht durch das Reagieren des *Al*-Kristalls selbst an seinen verschiedenen Flächen mit dem Lösungsmittel verursacht, sondern liefern einfach die Lösungsformen eines Reaktionsproduktes. Als solches Reaktionsprodukt ist eine die *Al*-Kristalloberfläche bedeckende Oxydschicht zu betrachten. Den Auflösungsvorgang haben wir uns danach etwa folgendermaßen vorzustellen: Die *Al*-Kristalloberfläche bedeckt sich (auf Kosten des Sauerstoffes des Lösungsmittels) mit einer (zweidimensionalen) Oxydschicht, die kristallographisch dem *Al*-Gitter genau angepaßt sein muß und es so vor weiterer Oxydierung schützt¹⁾. Die Bildungsgeschwindigkeit der Oxydschicht muß hinreichend groß sein, damit sie dort, wo sie vom Lösungsmittel angegriffen wird, sofort von neuem und auf Kosten der entblößten Kristallbausteine hergestellt werden kann. Das Lösungsmittel greift den Kristall an, indem es die Oxydschicht gewissermaßen vortreibt. Der *Al*-Kristall wird somit am schnellsten dort abgebaut, wo die Oxydschicht am leichtesten durch die Ätzflüssigkeit angreifbar ist. Selbstverständlich müssen am Kristall noch Stellen vorhanden sein, die als Kathode wirken und den elektrischen Ausgleich besorgen können. Liegt der Einkristall allein vor, so werden dies wohl die unvermeidlichen Spuren an edleren Metallen sein²⁾.

Wir wollen nun die Oxydschicht selbst und ihr Verhalten gegenüber der Ätzflüssigkeit näher betrachten. Das Oberflächen-*Al*-Oxyd wird wahrscheinlich, wie das gewöhnliche Oxyd, eine heteropolare Verbindung darstellen, somit ein (zweidimensionales) Ionengitter besitzen. Letzteres muß, wie erwähnt, besonders gut dem *Al*-Gitter angepaßt sein, was sich aus den zugehörigen Ionen- und Atomradien auch zwanglos ergibt. Probieren wir nämlich, in die Lücken zwischen den Bausteinen des *Al*-Gitters Sauerstoffatome einzufügen, so gelingt uns das vorzüglich, denn die Atomvolumina der Sauerstoffatome sind wie für diese Lücken geschaffen. Sollten die Atome der Oberflächen-netzebene in den Ionenzustand übergehen, so würden sie auf der Kristallfläche auch als Ionen gut, eher ein wenig zu viel Platz haben. Abb. 18 und 19 sollen das Gesagte veranschaulichen. In Abb. 18 sind

1) Vgl. I. N. STRANSKI und Z. C. MUTAFTSCHIEW, Z. Elektrochem. **35** (1929) 393.

2) Vgl. hierüber z. B. W. J. MÜLLER, Korros. u. Metallschutz **16** (1940) 1.

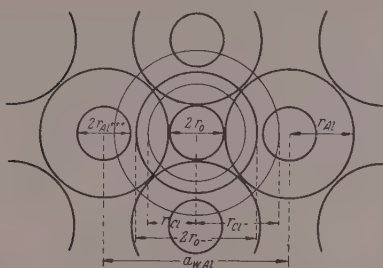


Abb. 18. Schematische Darstellung der Raumverhältnisse an einer 001-Netzebene des Al-Kristalls. Die Atom- und Ionenradien von Aluminium, Sauerstoff und Chlor haben folgende Werte in Å: $r_{Al} = 1.43$, $r_{Al^{3+}} = 0.57$, $r_O = 0.60$, $r_{O^{2-}} = 1.32$, $r_{Cl} = 1.07$, $r_{Cl^-} = 1.81$, Gitterkonstante des Al-Kristalls $a_0 = 4.04$.

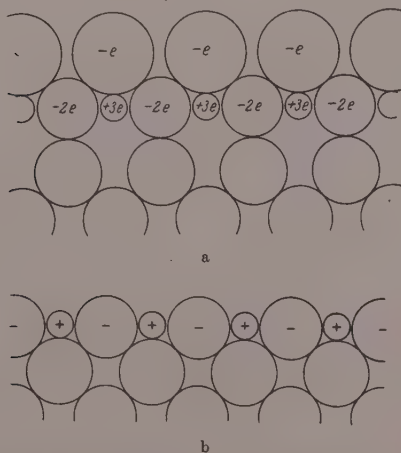


Abb. 19. Schematischer Querschnitt der 001-Fläche am Al mit Oxydschicht.
 a) Die Al-Ionen sind als dreiwertig angenommen und bewahren die Gitterplätze der Al-Atome. Als adsorbierte einwertige negative Ionen sind Cl-Ionen eingezeichnet.
 b) Die Oxydschicht hat eine Verschiebung erfahren. Die Ionen sind nur durch das Vorzeichen ihrer Ladungen gekennzeichnet.

die Atom- und Ionenvolumbeanspruchungen nach V. M. GOLDSCHMIDT¹⁾ eingezeichnet. Zum Vergleich sind auch die Werte für Chlor mit angegeben. Die entsprechenden Atom- und Ionenradien betragen in Å: O-Atom: 0'60; O²⁻-Ion: 1'32; Al-Atom: 1'43; Al³⁺-Ion: 0'57; Cl-Atom: 1'07; Cl⁻-Ion: 1'81; Al-Gitterkonstante: $a_0 = 4'04$. Während also der Sauerstoff sowohl als Atom, wie auch als Ion, sich ausgezeichnet in das Al-Gitter einfügen läßt, gelingt dies beim Chlor überhaupt nicht.

Sollte das Al in der Oxydschicht als dreiwertiges Ion auftreten, so müßten die überschüssigen positiven Ladungen der Oberflächennetzebenen noch durch zusätzliche Bindung negativer Ladungen, etwa durch Ionenadsorption (wofür jetzt das Cl⁻-Ion durchaus in Betracht kommen könnte), ausgeglichen werden. In Abb. 19a ist dies für die Würfelfläche im Querschnitt schematisch dargestellt. Die Darstellung in Abb. 19b scheint uns aber eher den tatsächlichen Verhältnissen zu entsprechen, wonach mit der Atomaufladung ein Platzwechsel ein hergehen würde. Hierbei ist von einer genauen Angabe der Ionenaufladungen abgesehen; sie sind nur durch die Zeichen \cdot und $\cdot\cdot$ gekennzeichnet worden. Es ist auch durchaus möglich, daß die Aufladung der Al-Atome der Oberfläche nur eine doppelte ist, indem sie in stärkerer Wechselwirkung mit den darunterliegenden Atomen des metallischen Gitters stehen. Für eine mit der Abnahme der positiven Ladung verbundene Volumenvergrößerung des Al-Ions ist übrigens, wie auch aus der Abbildung ersichtlich, etwas Platz vorhanden. Von prinzipieller Bedeutung ist es aber: daß nach beiden Darstellungen das Oberflächenoxyd ein Ionengitter vom NaCl-Typ ist. Das Verhalten der Al-Oberfläche würde danach im großen und ganzen durch die Eigenschaften eines solchen Ionengitters vorgeschrieben sein.

Abb. 20 soll uns den wiederholbaren Schritt beim Abbau eines mit Oxydschicht bedeckten Al-Kristalls schematisch darstellen. Wie ersichtlich, liefert die Summe der in der Abbildung mit Pfeilen angegebenen Teilvorgänge genau die Entfernung eines Al-Ions aus der Halbkristallage des reinen Al-Kristalls, denn die Oxydschicht verbleibt vollkommen ungeändert. Die Abrollung einer Al-Netzebene, die für sich eine reine Auflösungsreaktion (als Umkehrung der Wachstumsreaktion) darstellt, ergibt sich durch die Vermittlerrolle des

¹⁾ Die GOLDSCHMIDTSchen Atom- und Ionenradienwerte findet man bei LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik.-chem. Tabellen, Berlin: Springer 1931.

Sauerstoffs gleichzeitig als eine Kettenreaktion. Im folgenden soll darauf nochmals zurückgekommen werden.

Die Berechnung der Abtrennungsarbeit einzelner Bausteine eines derartigen Ionenkristalls, der als einionige Schale den Al-Kristall um-

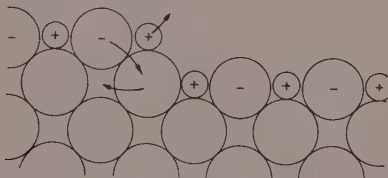


Abb. 20. Schematische Darstellung des wiederholbaren Schritts an der Halbkristall-lage. Die bei der Auflösung stattfindenden Änderungen sind mit Pfeilen angedeutet.

gibt, stößt auf große Schwierigkeiten, denn insbesondere die Anteile derselben, die auf die metallische Unterlage entfallen, sind zur Zeit nur schwer abschätzbar. Zur weiteren Orientierung seien hier aber

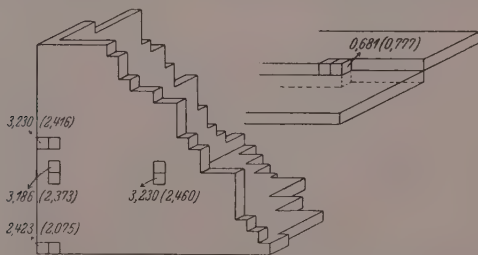


Abb. 21. Elektrostatische Anteile der Abtrennungsarbeiten für Ionen und Ionenpaare an einer würfelförmigen einionigen Schale. Die Ionenladungen sind gleich e und $-e$ gesetzt worden. Die nichtumklammerten Ziffern beziehen sich auf einzelne Ionen, die umklammerten auf Ionenpaare, und beide sind mit e^2/a_{10} zu multiplizieren. a_{10} = Gitterkonstante des Al.

wenigstens die elektrostatischen Anteile der Abtrennungsarbeiten einiger Ionen und Ionenpaare angegeben, die besonders charakteristische Lagen in der Oxydschale einnehmen und ein relatives Maß liefern dürften. In Abb. 21 ist eine solche einionige Schale dargestellt, wobei die Ladung der Ionen gleich e und $-e$ gesetzt ist. Die elektro-

statischen Anteile (berechnet nach MADELUNG¹⁾) erhält man durch Multiplikation der in der Abb. 21 angegebenen Zahlen mit e^2/a_w . Die nichteingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die Abtrennung einzelner Ionen, die eingeklammerten auf Ionenpaare²⁾.

An der ausgebauten Schale ergeben sich somit als besonders locker gebunden wieder die Eckenbausteine und dann die dicht neben den Kanten gelagerten Bausteine. Die Kantenbausteine selbst haben in diesem Fall ganz dieselben Anteile wie die in der Flächenmitte. Alle diese Unterschiede sind aber relativ nicht groß. Es sei noch vermerkt, daß fast überall die Abtrennungsarbeiten von Ionenpaaren kleiner ausfallen als die einzelner Ionen. Ein abweichendes Verhalten hierin zeigen nur die Bausteine in der Halbkristallage. Einmal ist hier die Abtrennungsarbeit des einzelnen Ions kleiner als die des Ionenpaares, und dann ist dieselbe auch relativ sehr klein. Tatsächlich könnte sie noch bedeutend kleiner ausfallen, wenn man schon bei der Ablösung des Al-Ions den Übergang des darunterstehenden Al-Atoms (vgl. Abb. 20) in den Ionenzustand mitberücksichtigen müßte. Gerade hier beim wiederholbaren Schritt sollte andererseits eine genaue Analyse der thermischen und elektrochemischen Daten des Aluminiums die Abschätzung aller Teilvorgänge ermöglichen.

Die Schlußfolgerungen, die sich aus der Oxydschichtbedeckung insbesondere für das Verhalten des Aluminiums gegenüber der Ätzflüssigkeit ergeben, sind folgende:

1. Die Würfelfläche ist die einzige Gleichgewichtsformfläche, und sie allein kann als Begrenzung bei den konkaven Ätzformen auftreten.

2. Dieselbe Fläche müßte auch bei den konvexen Auflösungsformen auftreten, und zwar in viel ausgeprägterem Maße als etwa bei einem massiven Ionenkristall. Man kann dies z. B. an Hand des Verhältnisses zwischen den Abtrennungsarbeiten eines Ions in der Flächenmitte und in der Halbkristallage erkennen. Beim massiven Kristall beträgt es etwa 1'8 und hier mindestens 4'8. Wie schon erwähnt, könnte der Wert der Abtrennungsarbeit von der Halbkristallage aber noch bedeutend kleiner ausfallen. Die Entfernung der vielen einzelnen Bausteine, um bis zu einem gewissermaßen wiederholbaren Schritt zu gelangen (bei dem der Abbau dann spontan verläuft),

¹⁾ E. MADELUNG, Physik. Z. **19** (1918) 524. ²⁾ Die Abtrennungsarbeiten für Ionenpaare sind bei I. N. STRANSKI (Z. physik. Chem. **136** (1928) 259) unter Berücksichtigung der Molekülkontraktion (aber nur in der Dampfphase) berechnet.

erfordert hier verhältnismäßig viel mehr Arbeit, und daher müßte das Aufrollen der bereits angegriffenen Netzebenen im Vergleich zur Angriffsfolge der Netzebenen selbst hier viel schneller verlaufen als beim massiven *NaCl*-Kristall.

3. Alle anderen Flächen stellen als vollständig ausgebaute („vollständige“) Flächen instabile Gebilde dar und müssen spontan, ähnlich wie beim massiven *NaCl*-Kristall, vergrößern, indem sie in ein Feld von würfelförmigen Treppenstufen übergehen. Dies gilt insbesondere für die Oktaederfläche, die am reinen *Al*-Kristall die wichtigste Gleichgewichtsformfläche darstellt. Die Abtrennungsarbeiten aus der Oxydschicht einer solchen Fläche erhalten bereits bei kleiner Flächenausdehnung negative Werte¹⁾. (Wir sehen davon ab, die verschiedenen Werte, die sich auf solche Flächen beziehen, hier anzuführen.)

Das augenscheinlichste Merkmal der Ätzfiguren beim Aluminium, nämlich das vorherrschende Auftreten der Würfelfläche, erhält somit eine einfache und sehr plausible Erklärung.

Nicht so einfach gestaltet sich die Deutung der weiteren Einzelheiten, die die Ätzfiguren noch oder gelegentlich noch erkennen lassen. Bereits die Deutung des zweiten augenscheinlichen Merkmals der Ätzfiguren, die Bildung der tiefen Schächte, bereitet gewisse Schwierigkeiten, die nur mit Hilfe zusätzlicher Annahmen überbrückbar sind. Beim *NaCl*-Kristall würde nämlich eine Bildung von so tiefen Schächten, wie man sie insbesondere auf Abb. 4, 7, 8, 9, 11 und 12 sieht, sehr unwahrscheinlich sein. Ein fertig vorliegender Schacht müßte eigentlich mit fortschreitender Auflösung zumindest an relativer Tiefe abnehmen. Denn bei einheitlicher Konzentration des Lösungsmittels innerhalb und außerhalb des Schachtes müßten die seitlichen Wände desselben schneller als die Bodenfläche abgebaut werden; die Ablösung von den Ecken (gebildet durch eine konkave und zwei konvexe Kanten) und konvexen Kanten der Schachtberandung aus würde mit geringeren Energieschwellen verbunden sein als eine solche von den konkaven Ecken und Kanten im Schacht selbst. Hinzu kommt noch der weitere Umstand, daß die äußere Kristallfläche ebenfalls abgetragen wird und daß die Lösung in der Schachttiefe schneller einen Sättigungsgrad erreichen dürfte. Um nun

¹⁾ Über die Verhältnisse an der Oktaederfläche des *NaCl*-Kristalls vgl. I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. 136 (1928) 266; (B)17 (1932) 148.

die Schachtentstehung an den *Al*-Oberflächen verstehen zu können, muß berücksichtigt werden, daß zwischen dem Abbau am *NaCl*-Kristall und an der *Al*-Oxydschicht gewisse Unterschiede bestehen, die oben an Hand der Abb. 20 dargelegt wurden. An der *Al*-Oxydschicht verläuft er mit gewissen Verlagerungen und trägt auch die Merkmale einer Kettenreaktion. In Verfolgung dieses Abbauverlaufes erscheint es als plausibel, daß eine einmal (an einer Ecke oder Kante oder aber auch an einer SMEKALSchen Lockerstelle) begonnene Abbaukette abbricht, sobald sie den Rand einer konvexen Kante erreicht, am Rande einer konkaven Kante hingegen reflektiert wird. Eine Abbaukette an der Schachtbodenfläche sollte somit nur „zufällig“ abreißen. Die Schachtentstehung können wir dann folgendermaßen

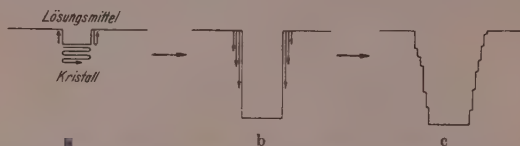


Abb. 22. Schematische Wiedergabe der Schachtentstehung. Die Abbauketten werden an den konkaven Kanten reflektiert und brechen an den konvexen Kanten ab. Bei einheitlicher Konzentration des Lösungsmittels verläuft die Auflösung in die Schachttiefe bedeutend schneller (a). Wird das Lösungsmittel verbraucht (in der Schachttiefe schneller), so beginnt der Abbau nur noch an der äußeren Berandung (b), und die seitlichen Schachtwände erhalten eine Neigung (c).

entwerfen: Erste Etappe: An einer zufällig (etwa an Gitterstörstellen) entstandenen Aushöhlung an der Würfelfläche geht der Abbau in die Tiefe besonders schnell, und im übrigen würde die konkave Aushöhlung eine regelmäßige Würfelform erhalten. Dies ist in Abb. 22a veranschaulicht. Zweite Etappe: Mit fortschreitendem Abbau wird das Lösungsmittel allmählich erschöpft, und zwar am schnellsten in der Schachttiefe. Damit hört der Abbau allmählich in der Tiefe auf, geht aber von der äußeren Berandung des Schachtes aus immer noch weiter (Abb. 22b). Die hierbei resultierenden pyramidenartig geneigten Seitenflächen (Abb. 22c) sind als Vizinalflächen zu deuten, die im Sinne von SPANGENBERG¹⁾ entstanden sind (insofern der Angriff der einzelnen Netzebenen ausschließlich von den Ecken und Kanten

¹⁾ K. SPANGENBERG, Handwörterbuch der Naturwissenschaften. 2. Aufl. Jena 1934. Bd. 10, S. 396 bis 397.

der äußeren Schachtberandung aus beginnt, daß aber das Aufrollen der Netzebenen selbst im Verhältnis zur Angriffsfolge nicht schnell genug verläuft).

Es wurde bereits oben darauf hingewiesen, daß die Bodenfläche des Schachtes stets als strukturlos (ideal gebaut) erscheint, während die seitlichen, pyramidenförmig geneigten Flächen meistens deutlich als Pseudoflächen, die aus würfelförmigen Treppenstufen bestehen, erkennbar sind. Dies deckt sich gut mit der hier gegebenen Deutung.

Zu Anfang oder später entstandene würfelförmige Vergröberungen können nur höchst langsam weiter vergrößern; die einzelnen Stufen bei diesen vergrößerten Gebilden sind zwangsläufig auch durch konvexe Kanten und Ecken umgrenzt, an welchen die Abbauketten abreißen. In diesem Sinne sind die Ätzgruben, wie die in Abb. 5, zu deuten.

Zum Schluß sei nochmals auf die Frage der Ladung der *Al*-Ionen in der Oxydschicht zurückgekommen. Oben wurde diese Frage offen gelassen, indem bei einer höheren Aufladung als $2e$ noch eine zusätzliche Adsorption negativer Ionen an der Oberfläche erforderlich wäre. Letzteres würde für die Würfelflächen selbst keine besondere Komplikation verursachen, wohl aber an den konkaven Kanten und Ecken. An konkaven (auch kombiniert konkav-konvexen) Ecken und konkaven Kanten würde ein elektrischer Ausgleich mit einer Adsorption von Lösungsmittelionen im allgemeinen nicht erreicht werden, wodurch dann die überschüssigen Ladungen eine starke Herabsetzung der Abtrennungsarbeiten der Bausteine und damit der Energieschwelle für den Abbaubeginn an diesen Stellen verursachen würden. Hier sollte der Erklärungsversuch des Zustandekommens von Ätzfiguren, wie die in Abb. 15, einsetzen. Bei den Lösungsvorgängen, die ein Zustandekommen solcher Gebilde verursachen, beginnt der Abbau anscheinend vorwiegend an kombinierten konkav-konvexen Ecken.

Eine weitere Ausbildung der Theorie der Vorgänge beim Ätzen von *Al*-Oberflächen könnte nur auf Grund einer genaueren Kenntnis der sich hierbei abspielenden Einzelvorgänge erzielt werden. Es ist immerhin überraschend, daß allein auf Grund der Annahme einer bestimmten Gitterstruktur für das Zwischenprodukt bereits ein befriedigender Überblick über diese Vorgänge gewonnen werden konnte.

Schlußbemerkung.

Im Zusammenhang mit der hier vertretenen Auffassung ergeben sich auch gewisse Richtlinien für die weitere experimentelle Forschung. Unter anderem wäre es aufschlußreich, die Ätzfiguren bei vollständigem Sauerstoffausschluß zu untersuchen. Eine solche Möglichkeit besteht in der Ätzung des *Al* mit trockenem Salzsäuregas bei Temperaturen über 250° C¹⁾. Wegen des hohen Dampfdruckes des *Al*-Chlorids kann durch Variation der Temperatur und des Druckes des Salzsäuregases das Gleichgewichtsverhältnis zwischen der Fortführung des Reaktionsproduktes und seiner Neubildung in weiten Grenzen geändert werden.

Der eine von uns (STRANSKI) möchte auch an dieser Stelle seinen Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die gewährte Unterstützung aussprechen.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Über die inzwischen in dieser Richtung durchgeführten Versuche wird in Kürze berichtet werden.

Aus dem Forschungs-Institut der AEG Berlin und dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule und der Universität Breslau.

Über den Austausch der Chloratome von $H^{35}Cl$ mit $AsCl_3$, PCl_3 , $POCl_3$, CCl_4 , $SiCl_4$, S_2Cl_2 und KCl ¹⁾.

Von

K. Clusius und H. Haimerl.

(Eingegangen am 22. 12. 41.)

Es wird der Austausch der Chloratome einer Anzahl von Chloriden mit Chlorwasserstoffgas, das 3% $H^{37}Cl$ und 97% $H^{35}Cl$ enthält, untersucht. Zwischen $H^{35}Cl$ und $AsCl_3$ sowie PCl_3 findet ein schneller, mit $POCl_3$ ein langsamer, $SiCl_4$ und S_2Cl_2 ein noch geringerer, mit CCl_4 überhaupt kein Austausch statt. Beim KCl ist der Austausch auf die Oberfläche beschränkt. Der Austauschmechanismus dürfte über lockere Anlagerungsverbindungen gehen.

Austauschversuche von Chloratomen zwischen verschiedenen Molekülen sind bisher nur mit radioaktiven Cl -Isotopen gelegentlich angestellt worden. Da wir von der Reindarstellung der Chlorisotope²⁾ her noch über einige Liter Chlorwasserstoff verfügen, deren durchschnittliches Molgewicht von dem des gewöhnlichen Gases erheblich abweicht, haben wir einige Versuche über den Cl -Austausch zwischen Chlorwasserstoff und verschiedenen Chloriden anstellen können.

Versuchsmaterial.

1. $H^{35}Cl$. Wir besaßen etwa 1 Liter Chlorwasserstoff der Dichte 36.07, der aber infolge eines gewissen Gehaltes an Stickoxyden und Feuchtigkeit nicht ohne weiteres zu gebrauchen war. Um die Verunreinigungen zu beseitigen, wurde das Chlor quantitativ mit Silbernitratlösung als Silberchlorid ausgefällt, dieses nitratfrei gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Chlorid wurde darauf in einem Porzellanschiffchen, das in einem Rohr aus Jenaer Glas lag, im Hochvakuum auf 480° C erhitzt. Diese Temperatur liegt 25° über dem Schmelzpunkt, so daß alle Wasserspuren mit Sicherheit beseitigt wurden. Über das wiedererkaltete Chlorid leiteten wir einen Strom reinen Wasserstoffs, der darauf eine mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrieretasche durchstrich und durch einen Quecksilberverschluß ins Freie trat. Bei 600° C wurde das Chlorid in 45 Minuten quantitativ reduziert. Der in der Falle ausgefrorene, völlig farblose Chlorwasserstoff wurde nach dem Abpumpen des überschüssigen Wasserstoffs in

¹⁾ D 19.

²⁾ K. CLUSIUS und G. DICKEL, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 451.

einen Vorratsballon verdampft. Seine Dichte betrug nach der Reinigung 36.05 und entsprach somit einem Gehalt von 3% ^{37}Cl und 97% ^{35}Cl . Im folgenden ist dieses Gas kurz als H^{35}Cl bezeichnet.

2. Normaler HCl . Als Vergleichsgas benutzten wir normalen Chlorwasserstoff, der so wie bei CLUSIUS und DICKEL angegeben dargestellt wurde. Nach sorgsamer Destillation war er von Stickoxyden, insbesondere von NO frei, wie sich aus dem Fehlen jeder Spur von Rosafärbung bei der Kühlung mit flüssiger Luft ergab.

3. AsCl_3 , PCl_3 , CCl_4 , SiCl_4 und S_2Cl_2 waren Präparate von Schering-Kahlbaum, die vor dem Versuch nochmals rektifiziert wurden; auch das Kaliumchlorid war von Kahlbaum geliefert. POCl_3 wurde uns dagegen als atomgewichtsreines Präparat von Herrn Prof. HÖNIGSCHMID freundlicherweise überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

Versuchsausführung.

1. Mit Ausnahme des Kaliumchlorids haben die meisten Chloride einen so beträchtlichen Dampfdruck, daß der Austausch bei Zimmertemperatur in homogener Gasphase untersucht werden konnte. Dazu wurde in einer Vakuumapparatur aus einem luftfreien Vorrat eine bestimmte Quantität der Substanz in einer Pipette ausgefroren und bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes scharf abgepumpt, um den vielleicht noch in Spuren vorhandenen Chlorwasserstoff zu entfernen. Aus dieser Pipette ließen wir die notwendige Menge in das Reaktionsgefäß verdampfen. Dieses bestand aus einem zylindrischen Glasrohr von 0.5 Liter Inhalt mit angeschmolzenem Ausfrierzapfen. Schwefelchlorür und Arsentrichlorid hatten aber zu geringen Dampfdruck, als daß sie ausschließlich in Gasform untersucht werden konnten. Deshalb wurde Chlorwasserstoff zugegeben, während noch flüssiger Bodenkörper vorhanden war, und dieser durch Eintauchen in 60° heißes Wasser während der Reaktionszeit verdampft. KCl kam in einem geeigneten Glasrohr bei 20° C zur Untersuchung als feines bzw. grobes Pulver.

2. Nach einer gewissen Einwirkungsdauer wurde der Inhalt des Reaktionsgefäßes durch ein auf -145°C gekühltes, mit Glaswolle gefülltes U-Rohr geleitet. Bei dieser Temperatur haben die untersuchten Chloride einen verschwindend kleinen Dampfdruck, während Chlorwasserstoff noch einen Partialdruck von 4 bis 5 mm Hg besitzt. Er wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und nochmals aus

einem auf -145° gekühlten Bad in eine mit Schliff versehene Hahnpipette sublimiert. Letztere konnte dann an die Anordnung zur Dichtebestimmung mit der Gaswaage, die wir bei anderer Gelegenheit beschrieben haben, angeschlossen und die Isotopenzusammensetzung geprüft werden¹⁾).

Versuchsergebnisse.

1. Das Ergebnis der Austauschversuche ist in Tabelle 1 zusammengestellt: Spalte 1 enthält die Angabe von Substanz und Temperatur, Spalte 2 den Partialdruck der Substanz während der Einwirkung oder Angaben, ob beim Einlassen des Chlorwasserstoffs noch Kondensat vorlag, Spalte 3 den Partialdruck an Chlorwasserstoff, Spalte 4 die Einwirkungszeit, Spalte 5 das nach dem Zusammenbringen der Versuchssubstanzen für den Chlorwasserstoff sich ergebende Molegewicht. In Spalte 6 ist bemerkt, welcher Art der beobachtete Austausch ist. Es wurden bei derselben Substanz stets Blindversuche mit gewöhnlichem Chlorwasserstoff vorgenommen, um sicher zu sein, daß unser Reinigungsverfahren ein einwandfreies Analysengas lieferte.

2. Arsentrichlorid zeigt bei 60°C in 1 Stunde völligen Austausch der Chloratome mit Chlorwasserstoff. Die gleiche Erscheinung bietet Phosphortrichlorid, bei dem in 45 Minuten völliger Austausch, nach 5 Minuten bereits weitgehender Austausch beobachtet wird.

Sehr viel langsamer ist der Austausch beim Phosphoroxychlorid, bei dem nach 15 bis 30 Minuten die Reaktion noch nicht völlig abgelaufen ist. Beim Tetrachlorkohlenstoff unterbleibt trotz der langen Einwirkungsdauer von 900 Minuten jeder Austausch. Dagegen wurde beim Siliciumtetrachlorid ein geringfügiger Austausch nach einstündiger Reaktionszeit zweimal festgestellt. Auch mit Schwefelchlorür findet langsamer Austausch statt.

Kaliumchlorid mit $H^{35}\text{Cl}$ im Verhältnis 140:0.29 in Berührung gebracht ergibt einen vollständigen Austausch. Derselbe ist jedoch sicherlich auf die unmittelbare Nachbarschaft der Oberfläche beschränkt. Denn 4.5 Millimole KCl ergaben mit 0.29 Millimolen $H^{35}\text{Cl}$ nur einen geringfügigen Austausch. Daß derselbe für eine grobkörnige und eine feingepulverte Probe praktisch gleich groß ausfällt, ist wegen der in den groben Kristallen vorhandenen Risse und Sprünge nicht

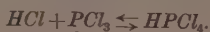
¹⁾ W. SCHANZER und K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (A) **190** (1942) 241.

Tabelle 1. Austausch der Chloratome von $H^{35}Cl$ (Molgewicht = 36'05) mit Halogeniden.

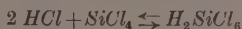
Substanz	$P_{mm} Hg$ der Substanz	$P_{mm} Hg$ von Chlor- wasserstoff	Reak- tions- zeit in Min.	Molgewicht von HCl nach dem Austausch	Be- merkungen
$AsCl_3$ bei 60° C	Kondensat "	10 HCl 10 $H^{35}Cl$	60 60	36'49 36'46	schneller Aus- tausch
PCl_3 bei 20° C	66 59 73 74 61	12 HCl 14 HCl 20 HCl 14 $H^{35}Cl$ 8 $H^{35}Cl$	360 120 1440 45 5	36'49 36'46 36'55 36'46 36'20	schneller Aus- tausch
$POCl_3$ bei 20° C	16 14 24 12	9 HCl 9 $H^{35}Cl$ 10 $H^{35}Cl$ 9 $H^{35}Cl$	30 15 10 30	36'46 36'21 36'12 36'20	langsamer, meßbarer Aus- tausch
CCl_4 bei 20° C	37 48	14 HCl 10 $H^{35}Cl$	60 900	36'47 36'05	kein Austausch
$SiCl_4$ bei 20° C	44 50 54	13 HCl 10 $H^{35}Cl$ 10 $H^{35}Cl$	60 60 60	36'48 36'07 36'14	nur sehr lang- samer Aus- tausch
S_2Cl_2 bei 60° C	Kondensat " " 10	12 HCl 10 $H^{35}Cl$ 10 $H^{35}Cl$ 10 $H^{35}Cl$	180 120 180 60	36'38 36'37 36'36 36'13	langsamer Austausch
KCl bei 20° C	140 mMol 140 " 4'5 " 4'5 "	0'29 mMol HCl 0'29 " $H^{35}Cl$ 0'29 " $H^{35}Cl$ 0'29 " $H^{35}Cl$	720 720 900 900	36'46 36'46 36'11 36'10	feingepulvert grobkörnig, (Austausch mit der Oberfläche)

als Einwand gegen unsere Annahme einer ausschließlichen Oberflächenreaktion anzusehen.

3. Über den Reaktionsmechanismus dieser Austauschreaktionen kann man sich zur Zeit nur vermutungsweise äußern. Am ungezwungensten ist die Annahme der Bildung von höheren Anlagerungsverbindungen zwischen HCl und den Halogeniden, die im dynamischen Gleichgewicht miteinander stehen; z. B.:



Falls in der Anlagerungsverbindung sämtliche Chloratome gleichwertig sind, werden in der rückläufigen Phase der Reaktion andere Chloratome abgespalten werden können als angelagert wurden. Beim Siliciumtetrachlorid ist es auch denkbar, daß der Austausch über eine Dreierstoßreaktion



führt, zumal die entsprechende Fluorverbindung wohlbekannt und zur Ausbildung eines entsprechenden Gleichgewichts befähigt ist.

Diese Fragen können durch eine genaue Untersuchung der Kinetik der Austauschreaktionen quantitativ geklärt werden. Es sei auch ausdrücklich betont, daß wir noch keinerlei Kenntnis darüber haben, wie weit die beobachteten Austausche homogen verlaufen und wie weit sie Wandreaktionen sind. Ebenso muß auch an die Mitwirkung von Wasserspuren gedacht werden, wenn wir diese auch durch peinliche Trocknung auszuschließen bestrebt waren.

Sicher heterogen ist der Umsatz von KCl mit H^{35}Cl . Leider standen uns Schmelzflußkristalle mit definierten Oberflächen nicht zur Verfügung. Jedoch zeigen schon die wenigen, bisher durchgeführten Versuche, daß die Größe von Salzoberflächen sich mit Hilfe solcher isotonen Austauscheffekte zum mindesten bei vielen Chloriden einwandfrei ermitteln lassen wird.

München, Physikalisch-Chemisches Institut.

Mol- und Umwandlungswärmen, Schmelz- und Verdampfungswärmen, Trägheitsmoment und Entropie des Germaniumwasserstoffs GeH_4 .

Von

K. Clusius und G. Faber.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 18. 2. 42.)

Es werden 2·7 Liter Monogerman GeH_4 durch Zersetzen von Magnesiumgermanid mit einer Lösung von Ammoniumbromid in flüssigem Ammoniak und Rektifikation des Rohgases rein dargestellt. Die Schmelzscharfe beträgt 24000. Der Wärmeinhalt des Gases wurde zwischen 10° abs. und dem Siedepunkt in der üblichen Anordnung gemessen, während die Hysteresisschleifen der Umwandlungen sowie die Schmelz- und Siedetemperatur in einer genauer beschriebenen Apparatur mit Dampfdruckthermometern festgelegt wurden.

Die Molwärmenkurve des GeH_4 besitzt drei auffallende Anomalien, bei $62\cdot9^\circ$, $73\cdot2_0^\circ$ und $76\cdot5_6^\circ$ abs. Die Anomalie bei $62\cdot9^\circ$ besteht in einem Anstieg der Molwärme von 12 auf 21 cal, worauf sie abrupt auf 13 cal abfällt; eine eigentliche Umwandlungswärme fehlt im Gegensatz zu den darauffolgenden Umwandlungen. Letztere sind auch optisch nachzuweisen, was bei der Anomalie bei $62\cdot9^\circ$ nicht der Fall ist. Danach existieren mit Sicherheit drei feste Phasen, deren Gebiete durch Umwandlungen mit Hysterese getrennt sind. Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Phase III existiert von 0° abs.	bis $73\cdot20^\circ$ abs. (Erwärmen)
	bis $72\cdot92^\circ$ abs. (Abkühlen)
Phase II existiert von Phase III an	bis $76\cdot55^\circ$ abs. (Erwärmen)
	bis $76\cdot10^\circ$ abs. (Abkühlen)
Phase I existiert von Phase II an	bis $107\cdot26^\circ$ abs. (Schmelzpunkt)
Flüssigkeit siedet bei 1 Atm. Druck	bei $184\cdot80^\circ$ abs.
Umwandlungswärme III \rightleftharpoons II zwischen $68\cdot5^\circ$ bis $74\cdot5^\circ$ abs.	130·7 cal/Mol
Umwandlungswärme II \rightleftharpoons I zwischen $74\cdot5^\circ$ bis $78\cdot0^\circ$ abs.	129·6 cal/Mol
Schmelzwärme I \rightleftharpoons flüssig bei $107\cdot26^\circ$ abs.	199·7 cal/Mol
Verdampfungswärme flüssig \rightleftharpoons gas bei $184\cdot80^\circ$ abs.	3361 cal/Mol

Die optische Untersuchung zeigt, daß Phase I ein Gitter höherer Symmetrie (schwache Doppelbrechung) hat als Phase II und III, die niederen Symmetrieklassen angehören (starke Doppelbrechung).

¹⁾ Letzte Veröffentlichung über Entropie, Krypton: K. CLUSIUS, A. KRUIS und F. KONNERTZ, Ann. Physik (5) **33** (1938) 642.

Das Trägheitsmoment des GeH_4 wird zu $8.3 \cdot 10^{-40}$ g cm² abgeschätzt. Für die Entropie am Siedepunkt ergibt sich dann unter Fortlassung der Kernspinentropie für die

$$\text{Statistische Entropie } S_{\text{stat.}} = 46.60 \text{ Clausius}$$

Aus den gemessenen Wärmetönungen folgt andererseits für die

$$\text{Calorische Entropie } S_{\text{therm.}} = 46.56 \pm 0.20 \text{ Clausius}$$

$$S_{\text{stat.}} - S_{\text{therm.}} = 0.04 \pm 0.20 \text{ Clausius}$$

Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet; eine Nullpunksentropie zeigt sich also beim GeH_4 nicht und das NEBNSsche Wärmetheorem ist vorbehaltlos erfüllt.

Einleitung.

Das Aufspüren neuer Sachverhalte gehört zu den reizvollsten und lohnendsten Aufgaben, die auch heute noch das Gebiet der tiefen Temperaturen in schier unerschöpflicher Fülle und erstaunlicher Mannigfaltigkeit bietet. Kürzlich haben wir dargelegt, daß der Germaniumwasserstoff GeH_4 , Monogerman, ebenso wie die Homologen CH_4 und SiH_4 im festen Zustand polymorph sein sollte. Unsere Erwartung hat sich durchaus erfüllt, ja sie ist sogar noch übertroffen worden, wie wir im folgenden zeigen werden. Denn statt eines Umwandlungspunktes wurden drei Maxima in der Kurve für die Molwärme gefunden, von denen zwei sich auch optisch leicht nachweisen ließen¹⁾. Diese Messungen wurden durch Bestimmungen der Schmelz- und Verdampfungswärme des Gases ergänzt, an die sich noch Berechnungen der Entropie und Überlegungen über das Trägheitsmoment des Moleküls geknüpft haben.

Reindarstellung von GeH_4 .

1. Da Germanium bislang noch keine technische Verwendung gefunden hat, gehört es trotz des Bekanntseins hinreichender Vorkommen immer noch zu den schwieriger zugänglichen und kostbaren Elementen. Daher konnten wir nur wenige Liter des Gases herstellen, die wir in der früher angegebenen Halbmikroapparatur untersuchten. Die beste Methode zur Darstellung von Monogerman dürfte zur Zeit in der Zersetzung von Magnesiumgermanid mit einer Lösung von Ammoniumbromid in flüssigem Ammoniak bestehen²⁾. Die guten Ausbeuten des Verfahrens wiegen die Unbequemlichkeiten bei weitem auf, die mit der Darstellung wegen des eigenartigen Lösungsmittels notwendig verbunden sind.

¹⁾ K. CLUSIUS und G. FABER, Naturwiss. 21 (1941) 468.
und E. S. CARNEY, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 765.

²⁾ C. A. KRAUS

2. Magnesiumgermanid. Es stand uns außer Germaniumdioxid, das wir von der Otavi-Minengesellschaft erworben hatten, noch eine von Atomgewichtsbestimmungen herrührende Probe zur Verfügung, die uns Herr Prof. HÖNIGSCHMID freundlicherweise überließ. Das feingepulverte Oxyd wurde im Korundschißchen im elektrischen Ofen bei 540° mit reinem Wasserstoff reduziert. Die Vollständigkeit des Umsatzes wurde durch Wägung nachgeprüft, und das gewonnene Germaniumpulver innig mit Magnesiumpulver gemischt (5 bis 7% Mg -Überschuß über die für die Zusammensetzung $GeMg_2$ berechnete Menge). Das Gemisch wurde in einem Eisenschiffchen im Wasserstoffstrom 15 Minuten auf 800° im elektrischen Ofen erhitzt. Die so erhaltene Legierung stellte ein feines blauschwarzes Pulver dar, das bis zur Verwendung in einem Rohr eingeschmolzen aufbewahrt wurde.

3. Die Entwicklung des Germaniumwasserstoffs geschah in der auf Abb. 1 dargestellten Anordnung. Das zylindrische Reaktionsgefäß E wurde z. B. mit 86 g Ammoniumbromid, entsprechend

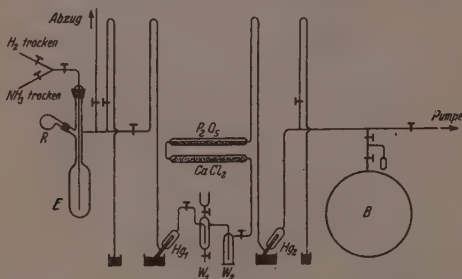


Abb. 1. Anordnung zur Darstellung der Germaniumwasserstoffe GeH_4 und Ge_2H_6 durch Zersetzung von Magnesiumgermanid mit Ammoniumbromid in flüssigem Ammoniak.

einem 50%igen Überschuß, beschickt und in die drehbare Retorte R 18,2 g Magnesiumgermanid eingefüllt. Nachdem die Luft durch einen Wasserstoffstrom verdrängt war, wurde das Entwicklungsgefäß in ein Methylalkohol-Kohlendioxidbad getaucht und soviel über Ätzkali getrockneter Ammoniak kondensiert, daß sich das Salz eben löste. Beim langsamen Eintragen der Legierung bei ungefähr -40° setzte bald eine regelmäßige Gasentwicklung ein, die noch einige

Stunden nach dem Einwurf des letzten Anteils anhielt. Das Rohgas strömte durch ein Quecksilberventil Hg_1 und darauf durch zwei Waschflaschen W_1 und W_2 , die mit 1 norm. Schwefelsäure beschickt waren. Bei der Beständigkeit der Germane gegen verdünnte Säuren war dies der bequemste Weg zur Entfernung des Ammoniaks. Aus der ersten Waschflasche konnte durch den unteren Hahn die erschöpfte Säure abgelassen und durch den oberen frische zugeführt werden. Um den richtigen Zeitpunkt zu erkennen, wann dieser Wechsel vorgenommen werden mußte, war die Säure mit etwas Phenolphthalein versetzt. Nach der Trocknung durch Chlorcalcium und Phosphor-pentoxyd gelangte das Gas über ein Quecksilberventil Hg_2 in den 25 Liter fassenden Vorratsballon *B*. Nach beendeter Gasentwicklung wurde schließlich der noch in der Apparatur befindliche Germaniumwasserstoff durch einen Wasserstoffstrom in den Vorratsballon gespült. Auf diese Weise wurden drei Ansätze mit insgesamt 47.5 g Magnesiumgermanid (0.39 Mole) verarbeitet.

4. Zur Reinigung wurde das Rohgas langsam durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle gepumpt, um die Hauptmenge des Wasserstoffs zu entfernen. Die weitere Reinigung geschah in einer Halbmikrokolonne mit geradem Rücklaufrohr in einem Bad von flüssigem Äthylen. Schon das bei der ersten Rektifikation erhaltene Monogerman war sehr rein. Es wurde aber unter Abtrennung eines geringen Vor- und Nachlaufs noch einmal rektifiziert.

Wir erhielten so 2.7 Liter Monogerman (0.12 Mol), für das die Schwebewaage ein Molgewicht von 76.63₃ gegenüber dem theoretischen Wert von 76.63₂ lieferte. Die hervorragende Übereinstimmung beruht wohl auf einem Zufall, zumal über die Abweichung vom idealen Gaszustand beim GeH_4 keine verbindlichen Unterlagen vorhanden sind. Wir mußten uns damit begnügen, den *B*-Wert zu —200 cm³ abzuschätzen, ein Betrag, der unter Berücksichtigung der Daten für Gase von ähnlichem Siedepunkt wie GeH_4 der Wahrheit genügend nahe kommen dürfte. Der so gereinigte Germaniumwasserstoff war wesentlich beständiger als nach den Literaturangaben erwartet werden konnte. Er hielt sich über 6 Monate völlig unzersetzt, wie durch mehrfache Kontrolle der Schmelzscharfe, die 24000 betrug, festgestellt worden ist¹⁾. Sämtliche Hähne, die mit dem Gas in Be-

¹⁾ Zur Definition der Schmelzscharfe siehe K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) 49 (1941) 1.

rührung kamen, waren mit Apiezonfett *N* geschmiert, das auch nach Monaten nicht merklich verändert wurde.

5. Außerdem erhielten wir noch 0.5 Liter Digerman, Ge_2H_6 (0.022 Mol), das ebenfalls völlig rein isoliert wurde. Dieses Gas hat übrigens im verflüssigten Zustand wegen der großen Polarisierbarkeit des Germaniums etwa denselben Brechungsindex wie Glas. Infolgedessen verschwinden bei oberflächlicher Betrachtung in die Flüssigkeit eintauchende Glasstäbe und dergleichen scheinbar vollkommen und sind jedenfalls nur mehr sehr schwierig zu erkennen.

Trigerman, Ge_3H_8 , konnten wir höchstens in Spuren feststellen. Offenbar ist die Flüchtigkeit dieser Verbindung bei der tiefen Entstehungstemperatur zu gering, als daß sie in größeren Mengen entweichen würde.

6. Dagegen haben wir eine andere erwähnenswerte Beobachtung gemacht. Wir isolierten einen in der Flüchtigkeit zwischen GeH_4 und Ge_2H_6 liegenden Körper, der sicherlich germaniumhaltig war. Dieser wurde nur in geringer Menge angetroffen und konnte von uns leider noch nicht rein dargestellt werden. Der fragliche Stoff ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, wird aber durch Kühlen mit flüssiger Luft zu einem weißen, lockeren Schnee verdichtet, der sich bei Zimmertemperatur mehrere Stunden hält und erst allmählich wieder in den Gaszustand übergeht. Dieser Vorgang läßt sich beliebig oft wiederholen.

Es liegt die Vermutung nahe, daß durch Abkühlung eine Polymerisation einer gasförmigen monomeren Verbindung eintritt, die aber im Gegensatz zu ähnlichen Vorgängen in der Silicium- und Germaniumchemie reversibel ist. Die Verfolgung dieser Beobachtung, die außerhalb der Problemstellung der vorliegenden Arbeit liegt, hoffen wir zu gegebener Zeit vornehmen zu können.

Meßanordnung.

1. Die Anordnung zur Messung der Molwärme und zur Molmengenbestimmung wird demnächst beschrieben werden¹⁾. Für die Messung der Verdampfungswärme bewährte sich auch in der vorliegenden Arbeit die von FRANK und CLUSIUS als Calorimeter I beschriebene Apparatur, obwohl wir geringere Gasmengen, als für dieses Gerät ursprünglich vorgesehen, zur Verfügung hatten²⁾.

2. Zur Festlegung der Temperaturen der aufgefundenen Phasenumwandlungen und ihrer Hysteresisschleifen bedienten wir uns einer noch nicht beschriebenen Anordnung, die auf Abb. 2 angegeben ist und sich auch bei anderer Gelegenheit schon aufs beste bewährt hat.

¹⁾ Inzwischen siehe Dissertation WOLF, München 1939.

²⁾ A. FRANK und

K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 395.

Wir mußten nämlich die Schmelz- und Umwandlungspunkte des Monogermans mit besonderer Sorgfalt festlegen, da wir sie als sekundäre Fixpunkte zur dauernden Kontrolle und Eichung des Bleidrahtthermometers auf dem Calorimeter verwenden wollten. Damit die bei der Abkühlung bzw. Erwärmung als Haltepunkte auftretenden

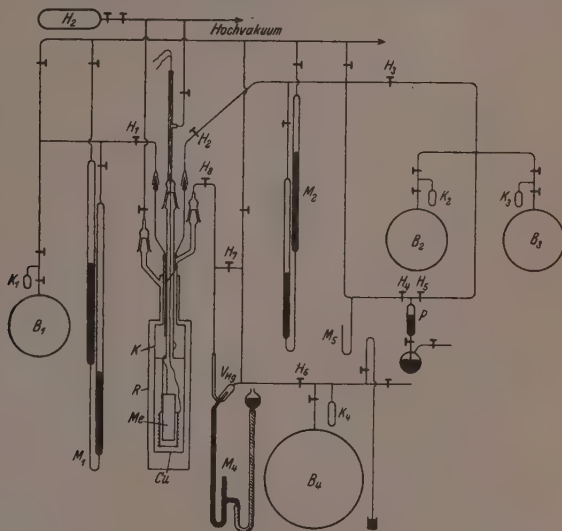


Abb. 2. Anordnung zur gasthermometrischen Messung von Schmelz- und Umwandlungspunkten samt ihren Hysteresisschleifen.

Phasenänderungen auch bei kleineren Substanzmengen scharf beobachtet werden konnten, war auf zweierlei zu achten:

1. Die thermische Kopplung der Meßanordnung mit der Umgebung mußte gering sein.
2. Die Wärmekapazität der Füllung mußte gegen die des Meßgeräts möglichst groß sein.

Letztere Bedingung wurde durch eine geeignete Formgebung berücksichtigt. Der flüssige GeH_4 füllte ein zylindrisches Kupfergefäß Me von 54 mm Höhe und 12 mm Durchmesser völlig aus, das im unteren Teile von einem 45 mm langen Kupfermantel von 17 mm

Durchmesser umgeben war. Der ringförmige Zwischenraum diente zur Aufnahme des Thermometergases. Da die Wandstärke nur 0,4 mm betrug, wog das Meßgefäß nur 19 g.

Um auch die erste Forderung zu erfüllen, hing das eben beschriebene Meßgefäß an den, aus Neusilber gefertigten Zuleitungskapillaren frei in einer massiven Kupferbüchse, *Cu*, die einen doppelwandigen Deckel besaß, der als eine Kammer *K* ausgebildet war. Diese konnte ein flüssiges Gas als Hilfsbad aufnehmen, dessen Temperatur, wie wir schon bei früherer Gelegenheit beschrieben haben, etwa 0,5° bis 1° über der Temperatur der untersuchten Phasenumwandlung gehalten wurde¹⁾. Die Vorrichtung war noch in bekannter Weise von einem Vakuummantel *R* umgeben. Von der übrigen Apparatur ist noch das Manometer *M*₂ mit Spiegelskala zu erwähnen, an dem der Druck des Thermometergases abgelesen wurde. *P* ist eine TÖPLER-Pumpe, *B*₁ der Kolben mit Monogerman, während sich in *B*₂ und *B*₃ die Thermometergase befinden. Die Abkühlung des Meßgefäßes wurde durch Abpumpen der Thermometerfüllung, die Erwärmung mittels einer Heizwicklung aus Konstantandraht elektrisch bewirkt. Die Messung der Umwandlungs- oder Schmelztemperaturen geht ebenso vor sich, wie es in der mit WEIGAND angestellten Untersuchung beschrieben ist.

3. Eine etwas abgeänderte Apparatur kann auch mit Vorteil zum Dampfdruckvergleich flüssiger Gase benutzt werden. Man muß dazu den für das Thermometergas bestimmten Raum mit zwei Kapillaren versehen, von denen die eine nach wie vor mit dem Manometer verbunden bleibt, die andere aber über ein feines Regulierventil zu einem evakuierten Vorratsballon führt. Zweckmäßig verflüssigt man von dem Gas, dessen Dampfdruck mit dem des Thermometergases verglichen werden soll, nur etwa 1/2 cm³ in dem inneren, kleiner gehaltenen Kupferröhrchen. Die Messung geschieht so, daß der Dampfdruck des Thermometergases einige Zeit genau konstant gehalten wird, worauf man den sich einstellenden Dampfdruck des zu messenden Gases abliest. Infolge der guten thermischen Isolierung brauchen nur äußerst geringe Mengen des Thermometergases verdampft zu werden, um eine konstante Temperatur aufrechtzuerhalten.

¹⁾ K. CLUSIUS und K. WEIGAND, Z. Elektrochem. 44 (1938) 674.

Ergebnisse.

a) Molwärmen.

1. In Tabelle 1 und auf Abb. 3 sind die Ergebnisse für die Molwärmen eingetragen. Wir haben auch die für die Gänge korrigierten Temperaturdifferenzen, um die das Calorimeter bei der Einzelmessung

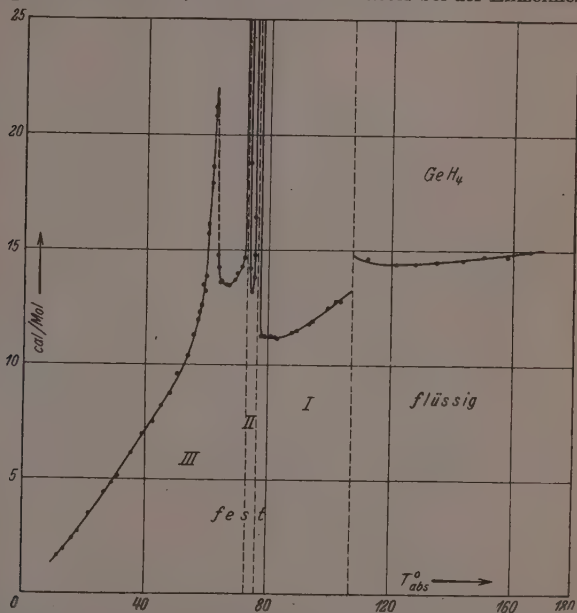


Abb. 3. Molwärme des festen und flüssigen Monogermans. Nicht alle Meßpunkte der Tabelle 1 sind eingetragen. Man beachte die Anomalie bei 62.9° abs. und die beiden dicht aufeinanderfolgenden Umwandlungen bei 73.20° und 76.55° abs. CH_4 und SiH_4 besitzen im Gegensatz zu GeH_4 nur eine Umwandlung.

hochgeheizt wurde, angegeben, da diese Daten zur Beurteilung der Steilheit und absoluten Höhe der Spitze bei Umwandlungen unerlässlich sind. Es ist gänzlich abwegig, wie es in der Literatur gelegentlich zu finden ist, aus dem beobachteten Maximalwert der Molwärme bei einer sogenannten Rotationsumwandlung einen Rückschluß auf die Reinheit der Substanz zu ziehen, wenn das Temperaturintervall nicht

Tabelle 1. Molwärmen des Germaniumwasserstoffes GeH_4 .Reihe I: 2. 12. 40, 7 Stunden bei 57° abs. getempert. 0·0652₀ Mol.Reihe II: 17. 12. 40, 10 Stunden bei 45° abs. getempert. 0·0670₉ Mol.Reihe III: 25. 6. 41, ungetempert: 0·0648₀ Mol.Reihe IV: 30. 6. 41, ungetempert. 0·0620₈ Mol.

Reihe	T_m	ΔT	C_p	Reihe	T_m	ΔT	C_p	Reihe	T_m	ΔT	C_p
I	12·0 ₀	1·155	1·65	II	60·5	1·155	16·1	II	76·3	0·396	87·8
I	12·6 ₃	1·076	1·77	I	60·8	0·782	15·7	Umwandlungspunkt bei			
I	13·8 ₆	1·813	1·96	I	61·8	0·805	17·9	76·5 ₅ ° abs. (Erwärmung)			
I	14·5 ₅	1·668	2·08	II	62·1	0·958	18·7	II	77·5	1·348	19·9
I	16·0 ₃	1·403	2·46	II	62·6	0·893	20·4	III	77·6	2·430	11·2 ₅
I	16·6 ₃	1·726	2·39	I	62·7	0·721	21·2	IV	78·2	3·012	11·3
I	18·4 ₀	1·785	2·72	Spitze der Abnormität bei				IV	81·0	2·875	11·3 ₅
I	19·0 ₅	1·716	2·69	62·9° abs.				III	82·6	2·768	11·2 ₅
I	22·3	1·627	3·51	I	63·6	1·604	14·8	IV	83·1	4·660	11·1 ₅
I	27·1	1·553	4·49	II	63·7	1·029	14·2	III	88·1	3·575	11·6
II	29·2	2·019	4·80	I	64·3	1·763	13·6	IV	89·3	6·732	11·6 ₅
I	31·9	1·197	5·17	II	65·1	1·571	13·7	III	93·7	2·632	11·9
I	35·5	0·825	6·13	I	65·6	1·788	13·5	IV	93·8	5·853	11·9
II	37·7	0·782	6·38	II	66·4	1·959	13·5	II	94·6	2·785	11·9 ₅
II	39·1	0·740	6·99	I	67·7	1·786	13·4	IV	99·9	5·432	12·5 ₅
I	40·3	0·779	7·07	II	69·7	1·818	13·7	III	101·9	4·569	12·8
II	43·2	1·486	7·44	I	69·9	2·032	14·0	IV	103·9	4·007	12·8
I	45·2	1·552	8·19	II	71·3	2·065	14·3	Schmelzpunkt bei			
II	48·1	2·316	8·73	I	72·2	1·860	14·7	107·26° abs.			
I	50·7	2·297	9·58	II	72·8	0·546	70·0	IV	112·7	5·702	14·8
I	53·4	2·282	10·4	Umwandlungspunkt bei				III	121·1	6·286	14·4
I	59·9	1·202	11·3	73·2 ₀ ° abs. (Erwärmung)				III	127·9	6·485	14·4
I	57·1	0·807	12·0	I	73·5	0·934	31·1	III	134·9	7·202	14·5
II	57·6	1·248	12·3	I	73·9	1·348	18·8	III	143·5	6·720	14·5
I	58·1	0·895	12·6	III	74·1	1·457	14·2	IV	150·6	6·948	14·8
I	59·0	0·764	13·2	II	74·4	1·320	13·2	IV	158·4	6·918	14·7
II	59·1	0·966	13·5	III	75·3	1·358	13·8	IV	165·4	6·452	15·0
I	59·5	1·176	13·2	II	75·1	1·536	13·8				
I	59·9	0·842	13·9	I	75·4	1·382	16·4				

angegeben ist, das der Berechnung der Molwärme zugrunde liegt. Es hängt mit der Natur dieser Umwandlungen zusammen, daß die beobachteten Maximalwerte der Molwärmen stets nur untere Grenzwerte sind.

Überraschend ist das Auftreten eines ganzen „Umwandlungsspektrums“. Die beiden dicht beieinanderliegenden Umwandlungen bei 73·20° und 76·55° gehören dabei offensichtlich zum Typ der Rotationsumwandlungen. Sie sind auf einen verhältnismäßig engen Bereich beschränkt, im Gegensatz zu der Anomalie bei 62·9° abs. Letztere ist optisch nicht nachzuweisen, während die beiden oberen „steilen“ Umwandlungen auch im Polarisationsmikroskop (siehe S. 365) zuverlässig erkannt werden können. Mit Sicherheit darf man daher drei ver-

schiedene Phasen für das feste GeH_4 annehmen, die zweckmäßig von höheren nach tieferen Temperaturen zu mit I, II, III bezeichnet werden. Übrigens liegen sämtliche Molwärmen zwischen 55° und 78° abs., nach dem allgemeinen Verlauf unterhalb und oberhalb dieser Temperaturen beurteilt, höher als bei einem normalen Verhalten zu erwarten wäre.

2. Unterhalb 70° abs. waren nur nach längerem, 6- bis 10stündigem Tempern unterhalb des unteren Umwandlungspunktes reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Ohne Tempern bzw. nach Tempern oberhalb des unteren Umwandlungspunktes erhielten wir nur unreproduzierbare Kurven. Diese zeigen eine weniger ausgeprägte Spitze bei 62.9° abs. und außerdem einen sprunghaften Anstieg, einmal bei 41° abs., das andere Mal bei 51° abs. Zwischen 30° und 40° wichen diese Kurven besonders stark voneinander ab. In Tabelle 1 sind nur reproduzierbare, an getemperten Proben erhaltene Werte aufgenommen, soweit es sich um Messungen unterhalb 70° abs. handelt. Oberhalb der unteren Umwandlung war der Verlauf der Molwärme gänzlich unabhängig von einer Temperung.

3. Die ohne Temperung beobachteten Unregelmäßigkeiten für die Molwärme deuten darauf hin, daß mit den von uns aufgefundenen Phasenübergängen der Reichtum des Monogermans an polymorphen Umwandlungen noch keineswegs erschöpft ist. Leider blieben unsere Bemühungen, durch möglichst rasches Abkühlen des Calorimeters und durch Tempern bei 40° abs. weitere Phasen aufzufinden, ohne Erfolg. Zum Teil mochte das daran liegen, daß der Übergang in die Phase III während der Messung der Molwärme, die sich ja notwendigerweise über einen Zeitraum von mehreren Stunden erstreckt, allmählich stattfand, so daß überhaupt keine einheitliche Phase im Calorimeter vorlag. Dies kam auch in spontanen, freiwilligen Erwärmungen des Calorimeters gelegentlich zum Ausdruck.

4. Die Molwärmen der Flüssigkeit steigen mit der Temperatur schwach an. Da das Calorimeter hier stets nahezu gefüllt war, konnte eine Korrektur für die Verdampfung unterbleiben.

b) Gasthermometrische Festlegung der Phasenumwandlungen.

1. Die beiden Umwandlungen zeigen ausgesprochene Hystereserscheinungen, wie z. B. aus Abb. 4 hervorgeht. Der Versuchsverlauf ist wahrscheinlich nicht nur für Monogerman, sondern für die Umwandlungen vieler fester Gase, z. B. auch H_2S charakteristisch¹⁾.

¹⁾ Siehe Abb. 2 bei K. CLUSIUS und K. WEIGAND, Z. Elektrochem. **44** (1938) 676.

Hervorzuheben ist die anfängliche Unterkühlung bzw. Überhitzung, sowie der über mehrere Pumpenzüge bzw. Heizstöße horizontale Verlauf der Abkühlungs- bzw. Erwärmungskurve. Für den Schmelzpunkt fallen beide Kurvenzüge genau zusammen, wie man es bei isothermer verzögerungsfreier Umwandlung erwarten muß. Dies ist ein Beweis dafür, daß die beobachteten Hystereseeffekte Kennzeichen der Umwandlungen sind und nicht etwa durch apparative Mängel vorgetäuscht werden.

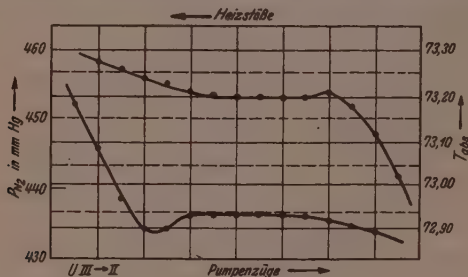


Abb. 4. Temperaturverlauf der Umwandlung $\text{III} \rightleftharpoons \text{II}$ des GeH_4 beim Abkühlen und Erwärmen.

2. Mit der auf S. 358 besprochenen Abänderung des Meßgeräts wurde der Dampfdruck des Monogermans mit dem des Phosphorwasserstoffs verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt; dabei haben wir auch den Stand der Dampfdruckthermometer verzeichnet, so daß bei einer etwaigen Änderung der Temperaturskala der Sekundärthermometer jederzeit eine Neuberechnung möglich ist.

3. Die beschriebenen Umwandlungen waren bisher, wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, unbekannt. Dagegen liegen für die Siede- und Schmelztemperatur ältere Beobachtungen vor:

	Schmelztemperatur	Siedetemperatur
SOHENCK-IMKER (1922 bzw. 1925) ¹⁾ .	108°2' abs.	182°—183° abs.
PANETH-HAKEN-RABINOWITSCH ²⁾ (1925)	108°3' abs.	184°7' abs.
COREY-LAUBENGAYER-DENNIS ³⁾ (1925).	108°2' abs.	183°0' abs.
Diese Arbeit (1942)	107°26' abs.	184°80' abs.

¹⁾ R. SOHENCK und A. IMKER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41** (1922) 572 und Ber. dtsh. chem. Ges. **58** (1925) 271. ²⁾ F. PANETH, W. HAKEN und E. RABINOWITSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **57** (1924) 1898; **58** (1925) 1142. ³⁾ R. B. COREY, A. W. LAUBENGAYER und L. M. DENNIS, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 113.

Tabelle 2.

Temperatur der Phasenübergänge des Germaniumwasserstoffes GeH_4 .

Phasenumwandlung	Angabe des Dampfdruck- thermometers in mm Hg		Temperatur ° abs.	
	Erwärmung	Abkühlung	Erwärmung	Abkühlung
Umwandlung $III \rightleftharpoons II$	N_2 -Dampfdruckthermometer ¹⁾ 451·7 435·0		73·20	72·92
Umwandlung $II \rightleftharpoons I$	N_2 -Dampfdruckthermometer ¹⁾ 690·1 653·1		76·55	76·10
Schmelzen $I \rightleftharpoons$ flüssig	CH_4 -Dampfdruckthermometer ²⁾ 519·1 519·1		107·26	107·26
Sieden bei 760 mm Hg flüssig \rightleftharpoons gasförmig	PH_3 -Dampfdruckthermometer ³⁾ 740·5 (isotherm)		184·80	

¹⁾ Temperatur nach HENNING, Handbuch für Physik 9 (1926) 589, bezogen auf 213·16° abs. für den Eispunkt. ²⁾ Temperatur nach STOCK, F. HENNING

und E. KUSS, Ber. dtsch. chem. Ges. 54 (1921) 1119, aber bezogen auf 273·16° abs. für den Eispunkt. ³⁾ Temperatur nach C. C. STEPHENSON und W. F. GIAUQUE,

J. chem. Physics 5 (1937) 151.

c) Wärmetönung der Phasenumwandlungen.

1. Umwandlungs- und Schmelzwärme. Bei Umwandlungen wird gewöhnlich die integrale Wärmetönung der Phasenänderung zwischen einer Temperatur dicht unterhalb und einer Temperatur knapp oberhalb der Umwandlung gemessen und aus ihr durch Abzug der normalen Molwärme die Umwandlungswärme berechnet. Da aber ein isothermer, scharfer Umwandlungspunkt zwischen den festen Phasen des Monogermans nicht existiert, ist eine willkürfreie Extrapolation der Kurven für die Molwärme vor und nach der Umwandlung unmöglich. Wir haben daher den Energieinhalt für geeignete Temperaturintervalle, die in Tabelle 3 ebenfalls angegeben sind, berechnet; man muß dabei beachten, daß die Werte für die so bestimmten integralen Umwandlungswärmen die Molwärmen mit einschließen. Im Gegensatz dazu konnte die Schmelzwärme in der üblichen Weise als latente Wärme berechnet werden, da eine zwanglose Extrapolation der Molwärmen der Phase I und der Flüssigkeit ohne weiteres möglich war.

2. Verdampfungswärme. Die von FRANK und CLUSIUS benutzte Apparatur war ursprünglich für 0·35 Mole Gas entwickelt

Tabelle 3.

Umwandlungs- und Schmelzwärmen des Germaniumwasserstoffes GeH_4 .

Phasen- umwandlung	Mol- menge	Temperatur- intervall der Messung ° abs.	Konventionelles Temperatur- intervall, auf das die integrale U-Wärme bezogen wurde ° abs.	Integrale Wärme- tönung cal/Mol	Mittel- wert
Umwandlung III \rightarrow II	0'0635 ₉ 0'0664 ₂ 0'0653 ₇ 0'0653 ₇	68'19—74'31 68'40—74'69 68'37—74'51 68'55—74'61	68'50—74'50	130'5 130'8 130'7 130'7	130'7
Umwandlung II \rightarrow I	0'0635 ₉ 0'0664 ₂ 0'0653 ₇ 0'0653 ₇	74'58—80'47 75'38—79'85 74'91—79'90 74'95—79'95	74'50—78'00	128'8 130'0 130'0 129'5	129'6
Schmelzen I \rightarrow flüssig	0'0664 ₂ 0'0664 ₂ 0'0635 ₉ 0'0648 ₀ 0'0658 ₃ 0'0653 ₇ 0'0653 ₇	105'35—109'84 105'38—109'81 102'78—111'10 104'76—111'00 104'70—109'70 104'62—109'30 105'62—110'21	als isotherme Umwandlung bei 107'26° abs. berechnet	197'8 198'1 198'2 202'0 203'1 198'1 199'4	199'7

worden. Wir erhielten in derselben aber auch für das Monogerman brauchbare Resultate, obwohl uns nur 0'12 Mole dieses Gases zur Verfügung standen. Die Fehlergrenze ist allerdings etwas höher als bei den obigen Autoren anzusetzen, zumal in diese wenig genau bekannte Korrekturen, wie der B -Wert und die Dichte von Gas und Flüssigkeit am Siedepunkt eingehen.

Als Temperaturbad wurde eine Mischung von Methylalkohol und gekörntem Trockeneis benutzt. Während der Verdampfung wurde der Druck im Calorimeter auf $760'0 \pm 0'5$ mm Hg gehalten. Durch Ermittlung der Verdampfungswärme bei verschiedenen Heizdichten — siehe Tabelle 4 — und Extrapolation auf unbegrenzt schnelle Verdampfung wurde, so wie bei FRANK und CLUSIUS beschrieben, die wahre Verdampfungswärme zu

3361 ± 10 cal bei 760 mm Hg, bzw. $184'80^\circ$ abs.

bestimmt.

Tabelle 4. Verdampfungswärme von GeH_4 bei $p=760$ mm Druck.

Heizstrom- stärke in A	Heizdauer t in Sek.	Verdampfte Molmenge n	t/n	Gemessene Verdamp- fungswärme in cal/Mol
0'0339 ₅	938'3	0'0350 ₉	26690	3297
	966'3	0'0359 ₀	26840	3314
	970'4	0'0361 ₅	26760	3306
	970'2	0'0361 ₅	26760	3306
0'0275 ₃	1452'2	0'0360 ₃	40200	3263
	1452'3	0'0360 ₁	40220	3265
	1454'0	0'0360 ₃	40250	3267
0'0226 ₃	2140'6	0'0361 ₇	59020	3234
	2140'5	0'0361 ₅	59050	3236
	2140'2	0'0362 ₃	58910	3228
	2140'7	0'0362 ₁	58950	3231

d) Optische Untersuchung der Umwandlungen und Vergleich der Tetrahydride.

1. Wir haben die verschiedenen Phasen des Germaniumwasserstoffs und ihre Umwandlungen auch im Polarisationsmikroskop mit einer früher beschriebenen Anordnung untersucht¹⁾. Mit flüssigem Stickstoff, der bei 78° siedet, konnten wir durch Abpumpen bis zu einem bestimmten Druck leicht die Temperatur oberhalb und unterhalb der Umwandlungen einstellen, so daß die im folgenden gegebene Zuordnung der optischen Erscheinungen zu den Phasenumwandlungen eindeutig ist. Anschließend führten wir eine Reihe von Versuchen durch Abkühlung mit flüssigem Wasserstoff aus. Dieser bietet den Vorteil, daß die Probe trotz kräftiger Abkühlung nicht in das Kältebad einzutauchen brauchte, so daß eine Verzerrung der Abbildung durch das siedende Kältegemisch vermieden wurde.

Beim Abkühlen erstarrt Germaniumwasserstoff zu blättrigen, schwach doppelbrechenden Kristallen, die große Neigung zur Bildung von Zwillinglamellen besitzen. Die Umwandlung von I \rightarrow II erfolgt unter Umkristallisation, wobei das Durchwandern einer scharfen Phasengrenze gut zu beobachten ist. Bei gekreuzten Nicols findet dabei eine kräftige Aufhellung unter gleichzeitigem Auftreten schöner Interferenzfarben statt. Phase II ist demnach stärker doppelbrechend als Phase I. Darauf kann eine weitere, jedoch viel weniger ausgeprägte

¹⁾ A. KRUIS und K. CLUSIUS, Physik. Z. 38 (1937) 510.

Veränderung beobachtet werden, die mit dem Auftreten der Phase III zusammenhängt: Eine feine Grenze, als BECKESche Linie anzusprechen, wandert unter schwacher Änderung der Interferenzfarben ohne merklich stärkere Aufhellung durch das Gesichtsfeld. Weitere Abkühlung bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs brachte keine Veränderung mehr im optischen Verhalten hervor.

2. Es ist bemerkenswert, daß die Anomalie bei $62'9''$ optisch nicht wahrgenommen wird. Ferner fehlt beim Übergang von Phase III nach II bei $73'2_0''$ abs. eine tiefgreifende Gitteränderung, wie sie dagegen bei $76'5''$ beim weiteren Übergang zu Phase I sicher vorhanden

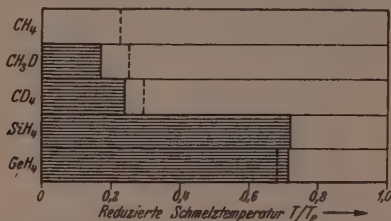


Abb. 5. Die Abbildung veranschaulicht gemeinsame Umwandlungs- und Kristalleigenschaften der Tetrahydride. Der schraffierte Bereich gehört Gittern niedriger Symmetrie, der unschraffierte solchen höherer Symmetrie an. Ein gestrichelter Vertikalstrich bedeutet eine calorimetrisch gut auffindbare Umwandlung, die sich optisch wenig oder gar nicht bemerkbar macht. Dagegen zeigt ein durchgezogener Vertikalstrich das Auftreten einer kristallographischen Umwandlung an, die calorimetrisch und optisch scharf zu erkennen ist.

ist. Es zeigt sich beim Monogerman die schon öfter betonte Regelmäßigkeit, daß bei festen Gasen die Gitter hoher Symmetrie in der Nähe des Schmelzpunktes, die niedriger Symmetrie dagegen bei den tiefsten Temperaturen als stabile Modifikationen auftreten. Dieser Zusammenhang kommt auf Abb. 5 zum Ausdruck, auf der für die Methane, Monosilan und Monogerman durch Schraffur die Existenzbereiche der Gitter hoher und niedriger Symmetrie gegeneinander in Abhängigkeit von der Temperatur hervorgehoben sind. Auffälligerweise findet bei den deuterierten Methanen die Gitterumwandlung beim unteren Umwandlungspunkt statt, beim Monogerman liegen die Verhältnisse umgekehrt. Beim Monosilan existiert nur ein einziger Umwandlungspunkt, der die Eigenschaften der bei CH_3D , CD_4 und GeH_4 vorliegenden Umwandlungspunkte in sich zu vereinigen scheint.

Übrigens entzieht auch die vorliegende Arbeit einer älteren, heute als überholt anzusehenden Auffassung weiter den Boden, nach der die Zahl der Umwandlungspunkte mit der Zahl der Trägheitsmomente der Molekel im Zusammenhang stehen sollte. Denn Monogerman besitzt mehrere Umwandlungen, aber nur ein Trägheitsmoment.

e) Statistische und calorische Entropie des GeH_4 .

1. Die Kenntnis der Gestalt und Größe der GeH_4 -Molekel ist auch zur Berechnung der statistischen Entropie des Gases notwendig. Man darf annehmen, daß das Molekül so wie Methan Tetraederstruktur besitzt und einen Kugelkreisel darstellt. Für diesen ergibt sich im Gebiet hoher Quantenzahlen bei 1 Atm. Druck die statistische Entropie zu¹⁾:

$$S_{\text{stat.}} = 4.573 (4 \log T + 1.5 \log M + 1.5 \log J - \log s) + S_s + 265.22,$$

wobei T die Temperatur, M das Molgewicht, J das Trägheitsmoment des Moleküls, s die Symmetriezahl und S_s die Schwingungsentropie bedeuten.

Schwingungsentropie des GeH_4 . Zur Berechnung des Schwingungsanteils der Entropie ist die Kenntnis der Normalfrequenzen notwendig. Das Ultrarotspektrum wurde von NIELSEN und seinen Mitarbeitern zwischen 3 und 13μ ausgemessen²⁾. Infolge der innermolekularen Kopplung zwischen Rotation und Schwingung ist es — ähnlich wie beim Methan — sehr kompliziert. Beim Monogerman ist die Feinstruktur aber noch verwickelter, als man für Tetraedermoleküle erwarten sollte, was auf einen Resonanzeffekt zwischen den beiden langsamsten Frequenzen hindeutet. Trotz jahrelanger experimenteller Arbeit von NIELSEN und verschiedener theoretischer Arbeiten von MURPHY und JAHN ist daher die Entwirrung des GeH_4 -Spektrums noch nicht abgeschlossen. Sogar über die Zuordnung der beiden langsamsten Frequenzen zu bestimmten Schwingungsformen des Moleküls herrschte bis vor kurzem Unsicherheit. Sieht man die letzten Untersuchungen von NIELSEN und seinen Mit-

¹⁾ Die Entropiekonstante wurde mit den neuesten Werten für die Elementarkonstanten berechnet ($h = 6.625 \cdot 10^{-27}$ C.G.S.; $e = 4.803 \cdot 10^{-10}$ e.s.E.). Die mit diesen Werten berechnete RYDBERG-Konstante stimmt mit der spektroskopisch erhaltenen ausgezeichnet überein, so daß den Neuwerten für die Elementarkonstanten sicher eine hohe Genauigkeit zukommt. ²⁾ Siehe I. W. STRALEY, C. H. TINDEL und H. H. NIELSEN, Physic. Rev. 58 (1940) 1002, daselbst ältere Literatur.

arbeiten für verbindlich an, so erhält man folgende Einteilung für die Wellenzahlen in cm^{-1} :

$$\nu_i \ 2090 \quad {}^3\nu_a \ 2125 \quad {}^3\delta_a \ 818 \quad {}^2\delta_s \ 932$$

Von diesen liefern am Siedepunkt des Monogermans nur die Deformationsschwingungen einen merklichen Beitrag, und zwar die dreifach entartete eine Schwingungsentropie von 0.07 Clausius, die doppelt entartete von 0.02 Clausius. Insgesamt beträgt die Schwingungsentropie also 0.09 Clausius. Der Anteil der Schwingungsentropie ist demnach glücklicherweise gering, und eine etwas andere Zuordnung der beobachteten Grundfrequenzen zu den einzelnen Schwingungsformen würde nur wenig geänderte Werte ergeben; so erhält man bei einer Vertauschung der beiden Deformationsfrequenzen einen Gesamtanteil der Schwingungsentropie von 0.07 Clausius, wenig verschieden von dem eben angegebenen Wert.

Trägheitsmoment des GeH_4 . Wegen der unvollständigen Kenntnis des Ultrarotspektrums ist auch das Trägheitsmoment des Monogermans nur höchst mangelhaft bekannt. Sehr wünschenswert wäre deshalb eine Ergänzung dieser Beobachtungen durch die Untersuchung des RAMAN-Spektrums, da auf diesem Wege das Trägheitsmoment am sichersten festgestellt werden kann.

NIELSEN hatte das Trägheitsmoment des GeH_4 zu $7.0 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$ und das des SiH_4 zu $8.9 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$ angegeben. Diese Werte konnten in sich nicht richtig sein, denn es ist ausgeschlossen, daß das Trägheitsmoment des Monogermans kleiner als des Monosilans ist. Benutzt man einmal probeweise den angegebenen Wert für GeH_4 , so fällt die so berechnete statistische Entropie kleiner als die calorische (siehe S. 369) aus. Dieses Ergebnis ist aber sinnlos, denn es bedeutet, daß der GeH_4 -Kristall bei tiefen Temperaturen einen „höheren Ordnungsgrad als den völliger Ordnung“ aufweist. Das von NIELSEN angegebene Trägheitsmoment ist also in jedem Fall zu klein. Dies hat auch TA YOU WU bemerkt, der daher aus der Feinstruktur der Bande mit der Grundfrequenz ${}^3\nu_a$ einen neuen Wert $9.8 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$ abgeleitet hat¹⁾. Aber auch dieser Wert kann nur näherungsweise gelten, da der Phasenschlupf von Momentänderung und Rotation des Moleküls aus dem Valenzkraftsystem abgeschätzt wurde.

Wir haben versucht, noch auf einem von den Spektren ganz unabhängigen Wege die Größe des GeH_4 -Trägheitsmomentes zu er-

¹⁾ TA YOU WU, J. chem. Physics 9 (1941) 195.

mitteln. Dazu nehmen wir an, daß das Cl -Atom im CCl_4 denselben Raum wie GeH_4 beansprucht und daß das gleiche für das H -Atom in CH_4 und GeH_4 gilt. Es sollte dann für den Abstand der äußeren Atome vom Zentralatom in erster Näherung die Gleichung

$$d(Ge-Cl)-d(C-Cl)=d(Ge-H)-d(C-H)$$

stimmen, in der bis auf den $Ge-H$ -Abstand alle Daten bekannt sind. Der Abstand $Ge-Cl$ und $C-Cl$ wurde von WIERL aus der Beugung von Elektronenstrahlen an den Dämpfen der Tetrachloride zu $2\cdot10\text{ \AA}$ und $1\cdot82\text{ \AA}$ bestimmt¹⁾. Setzt man den $C-H$ -Abstand zu $1\cdot08\text{ \AA}$ an so ergibt sich der $Ge-H$ -Abstand zu $1\cdot36\text{ \AA}$, und das Trägheitsmoment von GeH_4 zu $8\cdot3\cdot10^{-40}\text{ g cm}^2$. Diesen Wert wollen wir unserer Entropieberechnung zugrunde legen.

Wir finden dann mit

Siedetemperatur $T = 184\cdot80^\circ\text{ abs.}$

Symmetriezahl $s = 12$

Molgewicht $M = 76\cdot63_2$

Druck $p = 1\text{ atm.}$

Trägheitsmoment $J = 8\cdot3\cdot10^{-40}\text{ g cm}^2$

die statistische Entropie zu $46\cdot60$ Clausius unter Fortlassung der Kernspinentropie.

2. Die Ermittlung der calorischen Entropie konnte auf Grund der vorliegenden Arbeit unschwer durchgeführt werden. Allerdings fehlen praktisch alle Unterlagen, um die Korrektur des realen Dampfes am Siedepunkt auf den idealen Zustand vornehmen zu können. Unter Berücksichtigung der Entropiekorrektur, die unter entsprechenden Umständen für Gase mit ähnlichem Siedepunkt eingesetzt werden muß, haben wir sie zu $0\cdot15$ Clausius abgeschätzt. Die calorische Entropie setzt sich demnach aus folgenden Werten zusammen:

Tabelle 5. Calorische Entropie des gasförmigen GeH_4 bei $184\cdot80^\circ\text{ abs.}$ und 1 atm. Druck.

	$\Theta_{\text{DEBYE}} = 72^\circ$	
$S_{0^\circ-10^\circ\text{ abs.}}$	fest, Phase III (graphisch)	$0\cdot41$ Clausius
$S_{10^\circ-68\cdot5^\circ}$	integrale Umwandlungsentropien	$10\cdot59$ „
$S_{68\cdot5^\circ-78\cdot0^\circ}$	einschließlich Phase II	$3\cdot51$ „
$S_{78\cdot0^\circ-107\cdot26^\circ}$	fest, Phase I (graphisch)	$3\cdot82$ „
$S_{\text{Schmelzen}}$	$199\cdot7/107\cdot26\text{ cal/}^\circ$	$1\cdot86$ „
$S_{107\cdot26^\circ-184\cdot80^\circ}$	flüssig (graphisch)	$8\cdot03$ „
$S_{\text{Verdampfung}}$	$3361/184\cdot80\text{ cal/}^\circ$	$18\cdot19$ „
$S_{\text{real} \rightarrow \text{ideal}}$	(Gaskorrektur geschätzt)	$0\cdot15$ „

$$S_{\text{cal}} = 46\cdot56 \pm 0\cdot20\text{ Clausius}$$

¹⁾ R. WIERL, Ann. Physik 8 (1931) 521.

3. Der Unterschied von statistischer und calorischer Entropie

$$S_{\text{stat.}} - S_{\text{therm.}} = 46.60 - (46.56 \pm 0.20) = 0.04 \pm 0.20 \text{ Clausius}$$

liegt ganz innerhalb der Fehlergrenze, die aus den früher angegebenen Gründen größer angegeben werden mußte, als es bei unseren älteren Untersuchungen notwendig war. Wenn auch noch geringfügige Änderungen des Wertes für das Trägheitsmoment in nächster Zeit zu erwarten sind, so kann als Hauptergebnis der Entropieberechnung doch der Nachweis angesehen werden, daß eine Nullpunksentropie bei Monogerman nicht existiert.

4. Von besonderem Interesse wäre die Fortführung einer entsprechenden Untersuchung für den Siliciumwasserstoff, SiH_4 , die verhältnismäßig wenig Mühe verursachen würde, da außer der Kenntnis der genauen Verdampfungswärme die übrigen Daten bereits vorliegen. Man würde dann weitere Anhaltspunkte für den wahrscheinlichsten Wert des SiH_4 -Trägheitsmomentes gewinnen.

Herrn Prof. HÖNIGSCHMID danken wir herzlich für die Überlassung der Germaniumdioxydprobe. Herrn Mechanikermeister ERICH HOLZ sind wir für die Herstellung der Metallapparate und Calorimeter zu vielem Dank verpflichtet. Ferner unterstützte die Deutsche Forschungsgemeinschaft dankenswerterweise die vorliegende Arbeit durch Überlassung von wertvollen Meßinstrumenten.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Autorenregister von Band 51.

- BLASCHKE siehe SCHULZ.
- BRIEGLEB, Modellbetrachtungen zur „Wasserstoffbindung“. (Am Beispiel der Kettenassoziation der Fluorwasserstoffsäure.) 9.
- CLUSIUS und FABER, Mol- und Umwandlungswärmen, Schmelz- und Verdampfungswärmen, Trägheitsmoment und Entropie des Germaniumwasserstoffs GeH_4 352.
- und HAIMERL, Über den Austausch der Chloratome von $H^{35}Cl$ mit $AsCl_3$, PCl_3 , $POCl_3$, CCl_4 , $SiCl_4$, S_2Cl_2 und KCl 347.
- DAMKÖHLER und EGGERSLÜSS, Reaktionsprodukte eines im Motor kurzzeitig komprimierten aber nicht gezündeten Benzin—Luft-Gemisches 157.
- EGGERSLÜSS siehe DAMKÖHLER.
- EUCKEN und SCHÄFER, Zur Frage der Struktur der Kohlenoxysulfidmolekel. Eine Bemerkung zu der Untersuchung von J. WAGNER 60.
- — Nachtrag zu unserer Arbeit „Zur Frage der Struktur der COS -Molekel“ 126.
- FABER siehe CLUSIUS.
- GERDING und SMIT, Die Struktur der Additionsverbindung aus Aluminiumchlorid und Schwefeldioxyd 200.
- — Das RAMAN-Spektrum des flüssigen Aluminiumbromids 217.
- HAIMERL siehe CLUSIUS.
- HARTMANN, Dipolschwarmbildung in Lösungen 309.
- HÜCKEL und WENZKE, Die dielektrische Polarisierung des Benzylalkohols 144.
- JÄGER siehe SCHMITZ.
- KAHOVEC und KNOLLMÜLLER, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 132: Stickstoffkörper XXI: Beiträge zur Frage nach der Struktur des Acetamids und seiner Verbindungen 49.
- KILIAN siehe KLEMM.
- KLEMM und KILIAN, Notiz über Gasdichte von Quecksilber. Nachtrag zu unserer Mitteilung über das Molekulargewicht von gasförmigem Schwefel 306.
- KNOLLMÜLLER siehe KAHOVEC.
- MAHL und STRANSKI, Über Ätzfiguren an Al -Kristalloberflächen. I. 319.
- NOWOTNY und ZAHN, Über die Feinstruktur von Wollkeratin 265.
- OCHSENFELD siehe WEBER.
- V. RAUTENFELD und STEURER, Zwischenmolekulare Kräfte und Diamagnetismus organischer Moleküle 39.
- SAUKA siehe STRAUMANIS.
- SCHÄFER siehe EUCKEN.
- SCHENK, Über das Schwefelmonoxyd. 9. Mitteilung: Zur Kenntnis des Absorptionsspektrums des Schwefelmonoxyds 113.
- SCHMITZ, SCHUMACHER und JÄGER, Die photochemische Bildung von Dichlor- und Dibromäthan aus Äthylen und Chlor bzw. Äthylen und Brom 281.

- SCHULZ, Über die Molekulargewichtsverteilungen, die beim Abbau von Stoffen mit Kettenmolekülen auftreten. (Zur Kinetik des Abbaues von Kettenmolekülen. II. 127.
- und BLASCHKE, Die Polymerisation von Methacrylsäure-methylester unter Einwirkung von Benzoylperoxyd. (Über die Kinetik der Kettenpolymerisation. XIV.) 75.
- SCHUMACHER siehe SCHMITZ.
- SCHWAB, Kristallorientierung in Anlaufschichten 245.
- SEEL, Quantentheoretische Rechnungen zum Problem des chinoiden Zustandes 229.
- SMIT siehe GERDING.
- SMITS, Die Erscheinung der Hysterese 1.
- STEURER siehe v. RAUTENFELD.
- STRAUMANIS und SAUKA, Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten und Ausdehnungskoeffizienten rhombischer Kristalle am Beispiel des Bleichlorids 219.
- STRANSKI siehe MAHL.
- WEBER und OCHSENFELD, Über die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf die Lumineszenz des Luzigenins. II. 63.
- WENZKE siehe HÜCKEL.
- WITTEK, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 133: Stickstoffkörper XXII: Chlor- und Brompikrin, Trichloracetamid 103.
- Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 135: Stickstoffkörper XXIII: Mononitroparaffine 187.
- ZAHN siehe NOWOTNY.
- ZEISE, Das Gasgleichgewicht $2 SO \rightleftharpoons \frac{1}{2} S_2 + SO_2$ 120.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.